

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Physique
de la Matière Condensée

Professeur G.J. BENE

P O L A R I S A T I O N D Y N A M I Q U E E T
S P E C T R O M E T R I E D E H A U T E
R E S O L U T I O N E N C H A M P
M A G N E T I Q U E F A I B L E

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Robert Arthur SECHEHAYE
de
Genève

Thèse no 1658

Genève

Atelier d'Impression du Département de Physique
1974

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Département de Physique

de la Matière Condensée

Professeur G.J. BENE

P O L A R I S A T I O N D Y N A M I Q U E E T
S P E C T R O M E T R I E D E H A U T E
R E S O L U T I O N E N C H A M P
M A G N E T I Q U E F A I B L E

T H E S E

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Robert Arthur SECHEHAYE

de

Genève

Thèse no 1658

Genève

Atelier d'Impression du Département de Physique

1974

La Faculté des Sciences, sur le préavis du Professeur ordinaire G.J. BENE, directeur de thèse et d'une commission composée du Professeur extraordinaire C. PIRON (Faculté des Sciences), du Professeur invité A. ERBEIA et du Professeur Y. AYANT (Université de Grenoble) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 9 mai 1974

Le Doyen:

Jean MULLER

Thèse no. 1658



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier avant tout

- Monsieur G.J. BENE, Professeur à Genève qui m'a accepté dans son laboratoire et qui m'a toujours prodigué conseils et encouragements

Je tiens à remercier également:

- Monsieur Y. AYANT, Professeur à Grenoble, pour ses suggestions théoriques
- Monsieur R. BESSON, C.E.N. Grenoble, dont les renseignements ont été très utiles et l'accueil toujours cordial
- Monsieur B. BORCARD, Jussy, dont l'aide amicale et efficace a été inlassable
- Monsieur Y. CHABRE, Grenoble, qui a accepté d'effectuer des mesures de constantes de relaxation en champ fort
- Monsieur P.-A. DREYFUSS, Genève, ancien collaborateur
- Monsieur A. ERBEIA, Professeur à Lyon, pour son soutien
- Monsieur R. GAVAGGIO, Jussy, dont la technique électronique a été fort appréciée
- Monsieur E. HILTBRAND, Jussy, dont l'aide sympathique n'a jamais fait défaut
- Monsieur JEFFORD, Professeur à l'Ecole de Chimie de Genève, et son collaborateur Monsieur BOSCHUNG qui ont procédé à la synthèse du radical utilisé dans nos expériences
- Monsieur F. JOHN, Genève, qui a permis la mise en oeuvre de systèmes de bobines magnétiques
- Monsieur KRAUT, C.E.N. Grenoble, qui nous a fourni le radical deutéré
- Monsieur M. MERCK, Paris, mon maître en électronique
- Monsieur C. PIRON, Professeur à Genève, toujours disponible et prêt à la discussion
- Monsieur A. RASSAT, Professeur à Grenoble, et toute son équipe qui nous a fourni les premières doses de tanone

- Monsieur A. SALVI, C.E.N. Grenoble, qui a émis de pertinentes suggestions
- Les membres de l'Atelier Central
de la Verrerie
de la Menuiserie
et du Personnel Administratif
de l'Ecole de Physique de Genève
- Les contributions de l'Etat de Genève et du Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique ont permis la réalisation du présent travail

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
I. AVANT-PROPOS =====	1
II. LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE =====	3
III. MAGNETISME NUCLEAIRE ET SPECTROMETRIE =====	5
A. METHODE DE PASSAGE LENT	5
B. METHODE DE PRECESSION LIBRE	9
C. SPECTRES R.M.N.	13
IV. POLARISATION DYNAMIQUE =====	15
A. THEORIE GENERALE	15
B. RELAXATION DANS LES SOLUTIONS CONTENANT DES RADICAUX LIBRES ET DES IONS PARAMAGNETIQUES	30
C. POLARISATION DYNAMIQUE EN CHAMP FAIBLE	32
1. Théorie	32
2. Saturation des transitions permises	39
a) Saturation de la transition électronique π_1	39
b) Saturation de la transition électronique π_3	41
3. Facteurs influençant la polarisation dynamique en champ faible	44
a) Impuretés et oxygène dissous	44
b) Relaxation électronique du radical	45
c) Ecart des raies électroniques - influence de H_o	45
d) Couplage électron-noyau - effet de solvant, nature du radical	47

	<u>Page</u>
e) Effet de la concentration radicalaire	50
f) Température - viscosité	50
g) Effet "trois spins"	51
h) Amplitude du champ haute-fréquence	51
i) Effets chimiques et ioniques	52
 V. APPAREILLAGES ET METHODES EXPERIMENTALES =====	 53
A. METHODE DE MESURE I	53
B. METHODE DE MESURE II	63
C. METHODE DE MESURE III	66
D. MESURE DE LA CONSTANCE DE RELAXATION SPIN- RESEAU T_1 PAR PRECESSION LIBRE - EVALUATION DU FACTEUR DE FUITE f	 75
E. MESURE DU FACTEUR m DE POLARISATION DYNAMIQUE	75
 VI. RESULTATS ET COMMENTAIRES =====	 77
A. POLARISATION DYNAMIQUE	77
1. Mesures des constantes de relaxation T_1 et T_1^0 , et du facteur de fuite f	77
2. Mesures du facteur multiplicatif m_3 de la polarisation protonique	84
3. Comparaison entre radical normal et radical deutééré	92
4. Effet de l'amplitude de H_0 sur m_3	94
 B. SPECTROMETRIE	 101
1. Evaluation du signal protonique	101
2. Spectres	103

	<u>Page</u>
VII. CONCLUSION =====	122
VIII. BIBLIOGRAPHIE =====	123
IX. RECAPITULATION DES TABLEUX =====	130
X. LISTE DES FIGURES =====	131



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0051

I. AVANT-PROPOS

=====

Dans les premières études de Résonance magnétique nucléaire en champ faible, il est apparu que le champ magnétique terrestre, dans une zone éloignée des bruits électro-magnétiques de la civilisation, pouvait permettre d'atteindre une résolution de l'ordre du micro-oersted. Le site de Jussy, situé à 12 kilomètres de Genève fut ainsi choisi (1). Un premier spectromètre était réalisé en 1957 par C. Manus (2)(3). Cette résolution intéressante a été d'abord utilisée dans l'étude des raies les plus fines de R.M.N., celle des liquides, notamment des composés protoniques mobiles, par G. Hochstrasser (4) (5). Cette résolution s'est révélée également très utile à l'analyse de multiplets dont l'origine, au moins partielle, est l'interaction indirecte de spins entre noyaux de natures différentes. Les spectres les plus simples (36) dans des solutions où existent un couplage entre deux sortes de nuclides assez abondants naturellement (H^1 , P^{31} , F^{19}) ont été analysés par Y. Rocard (6) et A. Erbeia (7)(8), puis poursuivis avec la collaboration de P.-A. Dreyfuss. Les spectres plus complexes où apparaissent des couplages entre plusieurs nuclides d'espèces différentes mais toujours assez abondants naturellement ont fait l'objet des travaux d'E. Duval (9)(10)(11). Ce dernier a pu en déduire les signes relatifs des constantes de couplage mises en jeu. Toutes les études indiquées jusqu'ici ont été effectuées dans des spectromètres conventionnels, dans des champs de l'ordre de grandeur du champ terrestre, mais avec des échantillons de volume considérable (1 à 8 litres).

L'étape suivante a consisté à augmenter la sensibilité des spectromètres en utilisant une méthode dynamique telle que la précession libre après prépolarisation. Tout le spectre correspond alors à une valeur donnée du champ et l'amplitude des raies est considérablement augmentée par la prépolarisation (100 Oersteds). Cette méthode, alliée à une technique d'accumulation de signaux et à une analyse de Fourier des transitoires observés, a permis l'analyse de multi-

plets dans lesquels l'un des nuclides a une concentration naturelle faible (C^{13} , N^{15}). M. Merck (12) et B. Borcard (13) ont mis au point cet appareillage.

Le travail qui fait l'objet de cette thèse consiste en l'analyse d'une méthode d'amplification du signal susceptible d'être appliquée aussi bien en régime dynamique qu'en régime permanent. Il s'agit de l'effet Overhauser appliqué dans le domaine des champs faibles à des radicaux libres nitroxydes. Cela a permis d'examiner de manière critique les performances particulières de cette technique et la façon dont elle permet d'augmenter la sensibilité ou le pouvoir de résolution des spectromètres utilisés.

II. LE CHAMP MAGNETIQUE TERRESTRE

=====

L'origine du champ magnétique terrestre est assez mal connue. On admet cependant deux sources (14).

Tout d'abord une source interne responsable de la principale partie du champ. Cette contribution, quasi statique, présente une variation séculaire, estimée en Suisse à + 300 micro-Oersteds par an. L'amplitude du champ magnétique terrestre valait à Jussy 0,4622 Oersteds en Janvier 1973. Son inclinaison sur l'horizontale est de 60° environ. Il est admis aujourd'hui que le champ terrestre a changé de sens au cours de la vie de notre planète (15). Le champ terrestre varie en altitude de 100 micro-Oersteds par kilomètre et en fonction de la latitude de 1 à 10 micro-Oersteds par kilomètre. L'amplitude du champ terrestre est ainsi de 0,25 Oe à l'équateur (direction horizontale) et de 0,7 Oe aux pôles (direction verticale). Il existe des anomalies locales pouvant être dues au contenu du sous-sol.

Il existe en second lieu une source externe, due à l'interaction du champ magnétique interne avec la haute atmosphère ionisée, phénomène compliqué par l'existence du vent solaire (16). Les variations rapides du champ terrestre, de l'ordre du micro-Oersted, sont dues aux phénomènes réunies sous le vocable d'orage magnétique (décharge atmosphérique, foudre, flux de particules sidérales) (17). Elles durent de quelques fractions de seconde à quelques secondes. L'activité magnétique connaît des variations diurnes et annuelles. Pour un même état météorologique, l'après-midi est en général toujours plus perturbé que la matinée. Il existe également des maximums équinoxiaux en Mars-Avril et Septembre-Octobre. Les pulsations régulières ou irrégulières sont d'origine mal expliquée. Les mouvements thermiques de l'atmosphère et les mouvements de marée de la lune et du soleil expliquent les variations lentes du champ. A Jussy, le champ décroît ainsi fortement le matin, passe par un minimum à midi, croît l'après-midi pour atteindre lentement un maximum nocturne.

Eclipses et éruptions solaires causent des variations du champ (18) (19). Il en est de même des tremblements de terre qui s'annoncent par des variations le long des lignes de faille. L'excursion magnétique quotidienne varie durant l'année. L'écart entre maximum et minimum journaliers est ainsi faible en Janvier (50 micro-Oersteds) et forte en Juin (500 micro-Oersteds).

En résonance magnétique nucléaire, le principal avantage du champ magnétique terrestre est sa bonne homogénéité. En l'absence de toute source d'anomalie accidentelle, son gradient est de $10^{-2} \mu\text{Oe/m}$, à Jussy. Son principal désavantage réside en sa faible grandeur, le signal enregistré étant proportionnel au carré de l'amplitude du champ constant polarisant (20). Cette faiblesse même a présenté pourtant un intérêt certain, car les facteurs de polarisation dynamique nucléaire obtenus en champ faible sont plus importants qu'en champ fort. La relaxation également est moins influencée par la viscosité du solvant (spectre blanc).

III. MAGNETISME NUCLEAIRE ET SPECTROMETRIE

=====

A. METHODE DE PASSAGE LENT

Le phénomène de résonance magnétique est maintenant bien connu et la théorie en a été exposée dans de nombreux ouvrages et articles, dont les références (21)(22)(23)(24)(25)(26) donnent un aperçu. Il en est ici rappelé l'essentiel.

Un échantillon liquide quelconque est, au regard du phénomène de résonance magnétique, un ensemble statistique d'un grand nombre de spins nucléaires. Plongé à l'instant $t = 0$ dans un champ magnétique constant H_0 de direction Oz, un ensemble de N spins identiques acquiert, au bout d'un temps supérieur à la constante de relaxation spin-réseau T_1 caractéristique du produit, une aimantation M_0 donnée par la loi de Curie (27)(28), valable à haute température:

$$M_0 = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 I(I+1) H_0}{3 k T} = \chi_0 H_0 V \quad (1)$$

N est le nombre total de spins de l'échantillon de volume V . γ est le rapport gyromagnétique du spin considéré, h est la constante de Planck.

$$\hbar = h/2\pi = 1,0545 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s} = 1,0545 \cdot 10^{-34} \text{ Joule.s}$$

k est la constante de Boltzmann, qui vaut

$$1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg/deg} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Joule/deg}$$

T est la température absolue de l'échantillon.

Un champ magnétique sinusoïdal, d'amplitude $2H_1$, de fréquence ν , de direction Ox perpendiculaire à Oz, agit alors sur l'échantillon. Ce champ qui peut être considéré comme formé de deux champs tournant en sens inverse (29), a pour effet de modifier l'aimantation initiale et de faire apparaître une aimantation transversale dans le plan xOy perpendiculaire à Oz. Cette aimantation transversale a une valeur détectable si l'amplitude de H_1 est suffisamment grande et si la fréquence ν est proche de la valeur

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}, \quad \omega_0 = |\vec{\omega}_0|, \quad H_0 = |\vec{H}_0|, \quad \vec{\omega}_0 = -\gamma \vec{H}_0$$

H_0 est formé par la superposition de trois champs colinéaires:

- Le champ terrestre tout d'abord
- Un petit champ constant d'appoint utilisé pour centrer la résonance
- Un champ de balayage enfin croissant puis décroissant linéairement.

C'est lorsque la somme H_0 de ces trois champs est telle que $H_0 = \omega_0/\gamma$ que l'on détecte un signal de résonance dans le plan xOy, en l'occurrence au moyen d'une bobine réceptrice d'axe parallèle à Oy. Dans le référentiel fixe du système d'observation, l'aimantation transversale possède deux composantes M_x et M_y . Dans un référentiel tournant à la pulsation $\omega = 2\pi\nu$ par rapport au référentiel fixe, les composantes de cette même aimantation transversale sont $\tilde{M}_x$ et $\tilde{M}_y$. Il existe entre ces diverses composantes les relations suivantes:

$$M_x = \tilde{M}_x \cos \omega t - \tilde{M}_y \sin \omega t \quad (2)$$

$$M_y = \widetilde{M}_x \sin \omega t + \widetilde{M}_y \cos \omega t$$

(3)

$$M_z = \widetilde{M}_z$$

Les trois composantes $\widetilde{M}_x$, $\widetilde{M}_y$ et M_z se déduisent des équations de Bloch (30)(31) reproduites dans le tableau no. 1. Ce sont, en passage lent, les solutions asymptotiques de ces équations, répondant à la condition:

$$\frac{d\widetilde{M}_x}{dt} = \frac{d\widetilde{M}_y}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$$

Le montage à bobines croisées de l'appareillage électronique utilisé permet la détection et l'enregistrement de $\widetilde{M}_x$ et $\widetilde{M}_y$, ou des deux simultanément (32)(33)(34). Dans le cas d'un échantillon ne contenant qu'une seule sorte d'atomes ou molécules, le signal est formé d'une seule raie de résonance, centrée sur ν , raie de dispersion $\widetilde{M}_x$, raie d'absorption $\widetilde{M}_y$, ou raie formée d'un mélange d'absorption et de dispersion.

Tableau numéro 1

Equations de Bloch

$$\begin{aligned}\frac{d\tilde{M}_x}{dt} &= -\frac{\tilde{M}_x}{T_2} + (\omega_0 - \omega) \tilde{M}_y \\ \frac{d\tilde{M}_y}{dt} &= -\frac{\tilde{M}_y}{T_2} - (\omega_0 - \omega) \tilde{M}_x + \gamma H_1 M_z \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma H_1 \tilde{M}_y\end{aligned}$$

T_2 = temps de relaxation spin-spin

T_1 = temps de relaxation spin-réseau

γ = en radian . mètre/Ampère dans le système M.K.S.A.

Solutions des équations de Bloch en régime permanent

$$\tilde{M}_x = \gamma H_1 T_2 M_0 \cdot \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}$$

$$\tilde{M}_y = \gamma H_1 T_2 M_0 \cdot \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}$$

$$M_z = M_0 \cdot \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}$$

B. METHODE DE PRECESSION LIBRE

Plongé dans un champ magnétique polarisant H_P de direction O_y , un échantillon liquide, ne contenant qu'une seule variété de spins n'interagissant pas entre eux, acquiert, au bout d'un temps supérieur à la constante de relaxation spin-réseau T_1 caractéristique du produit, une aimantation M_P . Le champ terrestre H_T de direction O_z , toujours présent, étant bien plus petit que H_P , l'aimantation M_P peut être considérée comme parallèle à O_y (voir figure no. 1). Si le champ H_P est coupé rapidement, l'ensemble de spins se trouve plongé dans le seul champ magnétique terrestre H_T .

Le système d'équations de Bloch (30)(31) décrit les lois d'évolution des 3 composantes de l'aimantation dans le référentiel fixe:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_z - M_z H_y) - \frac{M_x}{T_2} \quad (4)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma(M_z H_x - M_x H_z) - \frac{M_y}{T_2} \quad (5)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma(M_x H_y - M_y H_x) - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (6)$$

Dans notre cas, au temps $t = 0$ où l'on coupe H_P , $H_x = H_y = 0$ et $H_z = H_T$

$$(M_x)_{t=0} = (M_z)_{t=0} = 0, (M_y)_{t=0} = M_P = \chi_0 V H_P$$

Si l'on utilise la même bobine d'axe O_y pour polariser l'échantillon et pour lire l'évolution de l'aimantation, on est alors sensible à l'évolution de l'aimantation transversale

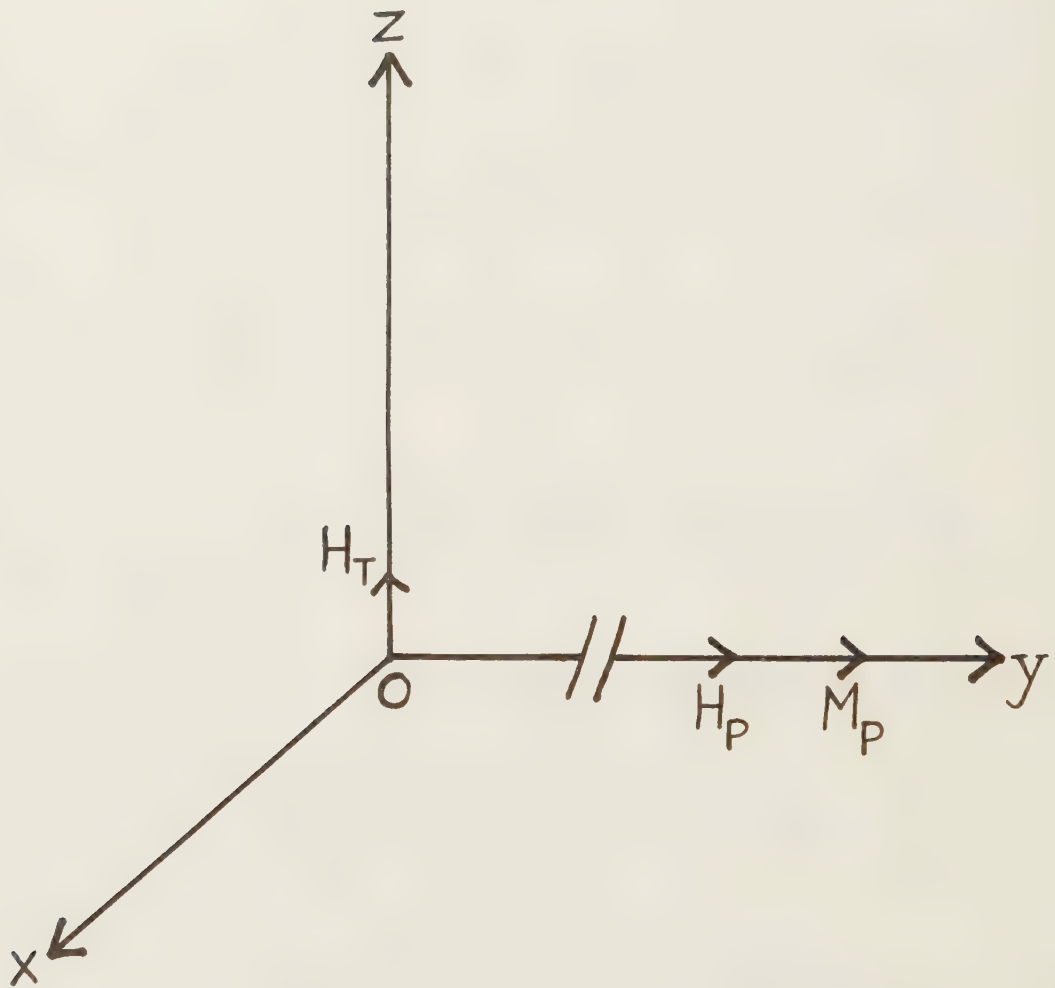


Figure no. 1

$$M_{tr} = M_x + i M_y$$

De (4) et (5) on tire

$$\frac{dM_{tr}}{dt} = - M_{tr} \left(\frac{1}{T_2} + 2i\pi\nu_T \right)$$

La solution de cette équation différentielle étant

$$M_{tr} = M_P \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot e^{-2i\pi\nu_T t}$$

Il y a précession des spins autour du champ terrestre à la fréquence ν_T .

Un calcul analogue à celui qui sera effectué au paragraphe V.A. nous montre que la tension induite dans la bobine de réception, accordée à la fréquence ν_T , est une tension sinusoïdale dont l'amplitude décroît exponentiellement en fonction du temps, de la forme:

$$e_s = E \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \cos 2\pi\nu_T t$$

E étant l'amplitude maximale de la tension, enregistrée au temps $t = 0$.

La présence d'impuretés paramagnétiques et le phénomène de rayonnement cohérent peuvent modifier la décroissance de la tension de signal observé.

Si l'échantillon contient des spins I et K non équivalents en interaction ($I = K = \frac{1}{2}$) et si

$$|\gamma_I - \gamma_K| H_T \gg 2\pi J$$

J exprimé en Hertz étant la constante de couplage entre les spins I et les spins K, alors le mouvement de précession des spins I se fait suivant les deux fréquences

$$\nu_b = \nu_T - \frac{J}{2} \quad \text{et} \quad \nu_h = \nu_T + \frac{J}{2}$$

La tension de signal recueilli a la forme

$$e_s = E \cdot \sqrt{1 + \cos 2\pi Jt} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \cos 2\pi \nu_T t$$

Si $I = \frac{1}{2}$ et si $K > \frac{1}{2}$, la tension de signal a la forme

$$e_s \approx E \cdot \frac{\sin(K + \frac{1}{2})2\pi Jt}{\sin \frac{2\pi Jt}{2}} \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \cdot \cos 2\pi \nu_T t$$

Pour $K = 1$ par exemple, le mouvement de précession des spins I se fait aux deux fréquences

$$\nu_b = \nu_T - J \quad \text{et} \quad \nu_h = \nu_T + J$$

Si la constante J ne peut être négligée devant

$$|\gamma_I - \gamma_K| \cdot \frac{H_0}{2\pi}$$

le calcul exact du spectre protonique fournit les deux fréquences latérales

$$\nu'_b \quad \text{et} \quad \nu'_h$$

C. SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Un même noyau, par exemple le proton, résonne à des fréquences différentes selon l'atome ou la molécule dans laquelle il se trouve, car il est sensible à son environnement électronique. C'est le phénomène du "chemical shift" (35). En champ faible, l'écart en champ proportionnel à H_0 ,

$$\Delta H = H_0 - H = \sigma H_0$$

est faible. Il est de l'ordre de quelques fractions micro-Oersteds dans le champ terrestre, ce qui fait que le "chemical shift" est indécélable dans notre cas. Si maintenant l'échantillon contient des spins non identiques ou non équivalents, il y a interaction entre ces spins et apparition de plusieurs raies de résonance centrées sur des fréquences que l'on peut calculer connaissant les fréquences de résonance de chaque noyau et les diverses constantes d'interaction J entre spins dans un atome ou une molécule ou entre spins appartenant à des atomes ou des molécules différentes (36)(37)(38). Le calcul de ces spectres peut se faire rigoureusement ou par la méthode des perturbations (23)(38)(39). Les règles générales du calcul ont été appliquées en champ faible aux différents liquides étudiés dans le présent travail.

Si un spin I d'une espèce donnée interagit avec un spin K (non équivalent à I) de même espèce ou d'espèce différente et si la constante de couplage J entre ces spins est faible vis-à-vis de leur écart de fréquences de Larmor

$$\delta = |\gamma_I - \gamma_K| \cdot \frac{H_0}{2\pi}$$

on dit qu'on a affaire à un spectre du type AX ($J \ll \delta$).

Si n spins I équivalents interagissent avec m spins K (non équivalents à I) et si la constante de couplage J entre ces spins est faible vis-à-vis de leur écart de fréquences de Larmor δ , on dit qu'on a affaire à un spectre du type $A_n X_m$ ($J \ll \delta$).

Si un spin I d'une espèce donnée interagit avec un spin K (non équivalent à I) et si la constante de couplage entre ces spins est de l'ordre de grandeur de leur écart de fréquences, ou supérieur à cet écart de fréquences δ , on dit qu'on a affaire à un spectre du type AB.

Enfin si n spins I équivalents interagissent avec m spins K (non équivalents à I) et si la constante de couplage J entre ces spins est de l'ordre de grandeur de leur écart de fréquences δ , ou supérieur à cet écart de fréquences, on dit qu'on a affaire à un spectre du type $A_n B_m$.

C'est la comparaison entre les fréquences de transition calculées à partir de l'Hamiltonien du système et les mesures faites sur les spectres enregistrés qui permet alors de trouver les valeurs des constantes J entre spins(38)(39)(40)(41)(42)(43).

IV. POLARISATION DYNAMIQUE

=====

A. THEORIE GENERALE

Depuis sa mise en évidence par A.W. Overhauser (44), l'effet de polarisation dynamique ou "effet Overhauser" a fait l'objet de nombreuses études et applications, dont R.H. Webb (45) donne, en 1961 déjà, un aperçu détaillé. On en a exposé dans ce qui suit les bases utiles à la compréhension du phénomène.

Dans un champ magnétique constant H_0 , un électron, de spin $S = \frac{1}{2}$, de nombre quantique m_s , occupe le niveau d'énergie

$$E_{m_s} = -m_s \gamma_s \hbar H_0 = m_s |\gamma_s| \hbar H_0$$

le rapport gyromagnétique γ_s de l'électron étant négatif. Dans un échantillon macroscopique, il y a $N(m_s)$ spins électroniques d'énergie E_{m_s} . A la température absolue T et l'équilibre thermique entre réseau et système de spins, la population électronique de l'état d'énergie E_{m_s} est, d'après la loi de Boltzmann:

$$N(m_s) = \frac{N}{2S+1} \cdot e^{-\frac{m_s |\gamma_s| \hbar H_0}{kT}}, \quad N = \sum_{m_s} N(m_s)$$

N est la population électronique. En champ magnétique faible et à haute température

$$N(m_s) \approx \frac{N}{2S+1} \left[1 - \frac{m_s |\gamma_s| \hbar H_0}{kT} \right]$$

Comme $S = \frac{1}{2}$, $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Il y a deux états d'énergie possibles, de populations

$$N_+ = N\left(\frac{1}{2}\right) \quad \text{et} \quad N_- = N\left(-\frac{1}{2}\right)$$

On définit la polarisation électronique $\tilde{S}_z$ par

$$\tilde{S}_z = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{N_+ - N_-}{N} = \frac{1}{N} \sum_{m_s = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} N(m_s) \cdot \frac{\langle m_s | \bar{S}_z | m_s \rangle}{S} \quad (7)$$

$\bar{S}_z$ étant l'opérateur de spin. A l'équilibre thermique en particuliers, la polarisation électronique est:

$$\tilde{S}_0 = -|\gamma_s| \frac{\hbar H_0}{2KT} = -\frac{\hbar \nu_s}{2KT} \quad (8)$$

avec

$$\nu_s = \frac{|\gamma_s| H_0}{2\pi} = \frac{\omega_s}{2\pi}$$

De même un ensemble de n noyaux de spins nucléaire $I = \frac{1}{2}$, possède deux états d'énergie de populations $n_+ = n(+\frac{1}{2})$ et $n_- = n(-\frac{1}{2})$, correspondant aux nombres quantiques de spin nucléaire $m_I = \pm \frac{1}{2}$, la polarisation nucléaire définie par

$$\tilde{I}_z = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-} = \frac{n_+ - n_-}{n} = \frac{1}{n} \sum_{m_I = -\frac{1}{2}}^{+\frac{1}{2}} n(m_I) \cdot \frac{\langle m_I | \bar{I}_z | m_I \rangle}{I} \quad (9)$$

vaut à l'équilibre thermique:

$$\tilde{I}_0 = \frac{\gamma_I \hbar H_0}{2KT} = \frac{\hbar \nu_0}{2KT} \quad (10)$$

Le rapport $\frac{\tilde{S}_0}{\tilde{I}_0}$ vaut donc, dans le cas du proton et de l'électron:

$$\frac{\tilde{S}_0}{\tilde{I}_0} = -\frac{|\gamma_s|}{\gamma_I} = -658 \quad (11)$$

Même si le système de spins est fortement isolé du réseau, ce dernier induit des transitions entre les deux états de spins nucléaires, ou de spins électroniques. La probabilité de transition W_{ij} d'un état i à un état j est différente de la probabilité W_{ji} de l'état j à l'état i . $W_{ij} \neq W_{ji}$. En général, l'échantillon, plongé dans le champ H_0 , est en outre soumis à des champs sinusoïdaux $2H_1 \cos 2\pi \nu_0 t$ (et $2H_2 \cos 2\pi \nu_s t$) qui provoquent des transitions entre niveaux nucléaires (et électroniques). Cette fois les probabilités de transitions W'_{ij} et W'_{ji} dues à ces champs sont égales. $W'_{ij} = W'_{ji}$. Dans le cas d'une saturation complète des raies électroniques ou nucléaires, on montre (45)(46)(47)(48) que W'_{ij} et W'_{ji} n'interviennent pas dans la résolution des équations d'évolution des polarisations nucléaires et électroniques.

Si l'échantillon liquide ne contient que des noyaux équivalents, de spin nucléaire I , le système possède deux états possibles d'énergies

$$\left. \begin{array}{l} \begin{array}{c} n_- \\ \uparrow W_{21} \downarrow W_{12} \\ n_+ \end{array} \quad \begin{array}{l} E_1 = \frac{\gamma_I \hbar H_0}{2} = \delta KT \\ E_2 = -\frac{\gamma_I \hbar H_0}{2} = -\delta KT \end{array} \end{array} \right\} \delta = \frac{\gamma_I \hbar H_0}{2KT}, I = \frac{1}{2}$$

Entre ces deux états existent les probabilités de transitions W_{12} et W_{21} , dues à l'interaction entre le réseau et le système de spins. A l'équilibre thermique,

$$n_+^0 W_{21} = n_-^0 W_{12}$$

Comme alors $\frac{n_+^0}{n_-^0} = e^{\gamma_I \hbar H_0 / KT}$, on en déduit que:

$$\frac{W_{12}}{W_{21}} = \frac{n_+^0}{n_-^0} = e^{2\delta} \quad \text{ou}$$

$$\left. \begin{aligned} n_+ &= \frac{n}{2} e^{\delta} & , & \quad W_{12} = W_I e^{\delta} \\ n_- &= \frac{n}{2} e^{-\delta} & , & \quad W_{21} = W_I e^{-\delta} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

A haute température, on en déduit que

$$n_+^0 - n_-^0 = 2n\delta \quad \text{et} \quad n_+^0 + n_-^0 = 2n$$

Si une perturbation a détruit l'équilibre thermique, l'interaction spin-réseau tend à restaurer cet équilibre. Les populations évoluent alors selon les équations différentielles:

$$\frac{dn_+}{dt} = -n_+ W_{21} + n_- W_{12} \quad , \quad \frac{dn_-}{dt} = -n_- W_{12} + n_+ W_{21}$$

On en tire,

$$\frac{d}{dt}(n_+ + n_-) = \frac{d}{dt}(n_+^0 + n_-^0) = 0 \rightarrow n_+ + n_- = n_+^0 + n_-^0 = 2n$$

et, en se servant des expressions (12) ,

$$\frac{d}{dt}(n_+ - n_-) = -(n_+ - n_-) 2W_I + 2W_I \delta n$$

équation qui, en se reportant à l'expression (9) , s'écrit:

$$\frac{d\tilde{I}_z}{dt} = -2W_I (\tilde{I}_z - \tilde{I}_0)$$

Cette équation comparée aux solutions des équations de Bloch (tableau no. 1), permet d'écrire la relation:

$$2 W_I = \frac{1}{T_1^0}$$

(13)

T_1^0 étant le temps de relaxation spin-réseau du solvant pur.

Si l'échantillon liquide contient à la fois des spins nucléaires et des spins électroniques, interagissant entre eux, un couple "électron-noyau" possède 4 états possibles d'énergies:

$$E_1 = (\Delta + \delta)KT$$

$$E_2 = (\Delta - \delta)KT$$

$$E_3 = (-\Delta + \delta)KT$$

$$E_4 = (-\Delta - \delta)KT$$

$$\text{avec } \Delta = \frac{|\gamma_s| \hbar H_0}{2KT}$$

$$\text{et } \delta = \frac{\gamma_I \hbar H_0}{2KT}$$

Entre ces 4 états, existent les probabilités de transitions W^{14} , W^{41} , W^{12} , W^{21} , W^{34} , W^{43} , W^{13} , W^{31} , W^{24} , W^{42} , W^{23} , W^{32} , dues à l'interaction entre le réseau et le système de spins (figure no. 2). Les produits des populations nucléaires et électroniques des 4 états sont à l'équilibre thermique:

$$\mathcal{N}_{-+}^0 = n_-^0 \cdot N_+^0 = \mathcal{N}_1^0$$

$$\mathcal{N}_{++}^0 = n_+^0 \cdot N_+^0 = \mathcal{N}_2^0$$

$$\mathcal{N}_{--}^0 = n_-^0 \cdot N_-^0 = \mathcal{N}_3^0$$

$$\mathcal{N}_{+-}^0 = n_+^0 \cdot N_-^0 = \mathcal{N}_4^0$$

La loi statistique de Boltzmann permet d'écrire, en faisant le bilan du nombre de transitions:

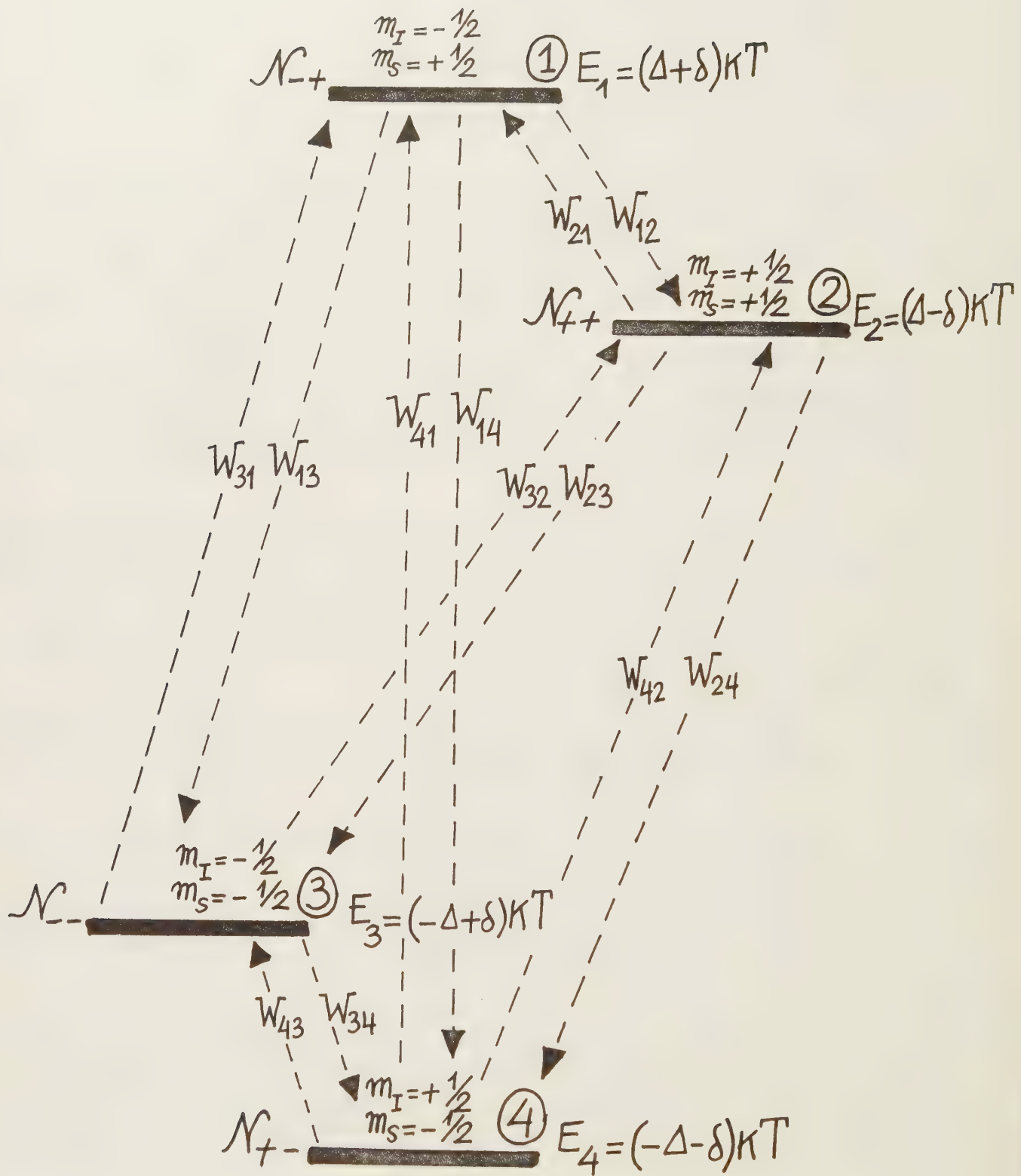


Figure no. 2

$$\frac{N_1^0}{N_4^0} = e^{-\frac{E_1-E_4}{KT}} = e^{-2(\Delta+\delta)} = \frac{W_{41}}{W_{14}}$$

$$\frac{N_1^0}{N_2^0} = e^{-\frac{E_1-E_2}{KT}} = e^{-2\delta} = \frac{W_{21}}{W_{12}}$$

$$\frac{N_1^0}{N_3^0} = e^{-\frac{E_1-E_3}{KT}} = e^{-2\Delta} = \frac{W_{31}}{W_{13}}$$

$$\frac{N_3^0}{N_2^0} = e^{-\frac{E_2-E_3}{KT}} = e^{-2(\Delta-\delta)} = \frac{W_{32}}{W_{23}}$$

$$\frac{N_2^0}{N_4^0} = e^{-\frac{E_2-E_4}{KT}} = e^{-2\Delta} = \frac{W_{42}}{W_{24}}$$

$$\frac{N_3^0}{N_4^0} = e^{-\frac{E_3-E_4}{KT}} = e^{-2\delta} = \frac{W_{43}}{W_{34}}$$

A partir de ces résultats, on peut poser:

$$W_{12} e^{-\delta} = W_{21} e^{\delta} = W_n$$

$$W_{13} e^{-\Delta} = W_{31} e^{\Delta} = W_e$$

$$W_{14} e^{-(\Delta+\delta)} = W_{41} e^{(\Delta+\delta)} = W_o$$

$$W_{23} e^{-(\Delta-\delta)} = W_{32} e^{(\Delta-\delta)} = W_2$$

$$W_{24} e^{-\Delta} = W_{42} e^{\Delta} = W_e$$

$$W_{34} e^{-\delta} = W_{43} e^{\delta} = W_n$$

Il suffit maintenant d'écrire les équations d'évolution en fonction du temps des produits de populations des quatre niveaux lorsque le système est soumis à une perturbation qui a détruit l'équilibre thermique avec le réseau (figure no. 2).

$$\frac{dN_{++}}{dt} = -N_{++}(W_{21} + W_{23} + W_{24}) + N_{-+}W_{12} + N_{--}W_{32} + N_{+-}W_{42}$$

$$\frac{dN_{+-}}{dt} = -N_{+-}(W_{41} + W_{42} + W_{43}) + N_{-+}W_{14} + N_{--}W_{34} + N_{++}W_{24}$$

$$\frac{dN_{-+}}{dt} = -N_{-+}(W_{12} + W_{13} + W_{14}) + N_{++}W_{21} + N_{--}W_{31} + N_{+-}W_{41}$$

$$\frac{dN_{--}}{dt} = -N_{--}(W_{31} + W_{32} + W_{34}) + N_{-+}W_{13} + N_{++}W_{23} + N_{+-}W_{43}$$

En remarquant que (formule (7)),

$$\tilde{S}_z = \frac{N_+(n_+ + n_-) - N_-(n_+ + n_-)}{Nn} = \frac{(N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--})}{nN}$$

et que (formule (9))

$$\tilde{I}_z = \frac{(N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--})}{nN}$$

et en se servant des relations (14) , on obtient finalement (46):

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\tilde{I}_z}{dt} &= - (W_0 + 2W_n + W_2)(\tilde{I}_z - \tilde{I}_0) - (W_2 - W_0)(\tilde{S}_z - \tilde{S}_0) \\ \frac{d\tilde{S}_z}{dt} &= -\frac{1}{T_1}(\tilde{I}_z - \tilde{I}_0) - \frac{1}{T_1''}(\tilde{S}_z - \tilde{S}_0) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Si l'irradiation perturbatrice est continuellement appliquée, un état stationnaire est atteint, pour lequel $d\tilde{I}_z/dt = 0$, alors:

$$\tilde{I}_z = \tilde{I}_0 - \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_n + W_2} \cdot (\tilde{S}_z - \tilde{S}_0) \quad (16)$$

Il faut remarquer que W_n est une probabilité de transition due à l'interaction avec le réseau, qui provoque un retournement du spin nucléaire sans retourner le spin électronique. Cela peut être opéré par un terme de couplage entre noyaux (prob. W_I) ou entre noyau et électron (prob. W_1). Si $W_n = W_I + W_1$ (48), (16) s'écrit alors (46):

$$\tilde{I}_z = \tilde{I}_0 - \frac{(W_0 + 2W_1 + W_2)}{(W_0 + 2W_1 + 2W_I + W_2)} \cdot \frac{(W_2 - W_0)}{(W_0 + 2W_1 + W_2)} \cdot (\tilde{S}_z - \tilde{S}_0)$$

ou

$$\tilde{I}_z = \tilde{I}_0 - f \rho (\tilde{S}_z - \tilde{S}_0) \quad (17)$$

f est appelé le facteur de fuite. Il s'écrit:

$$f = \frac{W_0 + 2W_1 + W_2}{W_0 + 2W_1 + 2W_I + W_2} = 1 - \frac{2W_I}{W_0 + 2W_1 + W_2 + 2W_I} \quad (18)$$

ρ est appelé le facteur de couplage "électron-noyau". Il s'écrit:

$$\rho = \frac{W_2 - W_0}{W_0 + 2W_1 + W_2} \quad (19)$$

L'évaluation de f et de ρ nécessite une théorie de la relaxation (49)(50)(51)(52)(53)(54)(55).

De cette théorie nous allons dégager l'essentiel dans ce qui suit.

Il y a modulation du couplage entre spins et les fréquences de modulation sont reliées aux fréquences des mouvements moléculaires. Dans les liquides contenant des radicaux paramagnétiques dissous, un spin électronique S provoque, par exemple, un champ fluctuant de grande amplitude à l'endroit d'un spin nucléaire I. L'Hamiltonien d'interaction s'écrit dans un champ magnétique H_0 (26):

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \hbar(\gamma_I \vec{I} \cdot \vec{H}_0 + \gamma_S \vec{S} \cdot \vec{H}_0) + \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \frac{8\pi}{3} |\psi(0)|^2 + \\ & \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] + A + \\ & \gamma_I^2 \hbar^2 \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{I}}{r^3} \right] + \gamma_S^2 \hbar^2 \left[\frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{S} \cdot \vec{S}}{r^3} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

A représente d'autres termes possibles (relaxation quadrupolaire, relaxation par déplacement chimique).

γ_S est le rapport gyromagnétique de l'électron

γ_I est le rapport gyromagnétique du noyau

Cet Hamiltonien peut se mettre sous la forme d'une somme de cinq termes:

$$\mathcal{H} - A = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_{RI} + \mathcal{H}_{RS}$$

- Le premier terme (terme Zeeman) représente l'énergie d'interaction entre chaque spin et le champ H_0 .
- Le deuxième terme (terme scalaire de contact) est proportionnel à la probabilité de présence de l'électron à l'endroit du noyau considéré, que l'on écrit souvent

$$\mathcal{H}_C = h \nu_r \vec{I} \cdot \vec{S}$$

- Le troisième terme décrit l'interaction dipolaire entre I et S, fonction des positions et des mouvements relatifs de I et S.

r est la distance entre le spin nucléaire I considéré et le spin électronique S avec lequel il interagit.

- Le quatrième terme décrit la relaxation nucléaire des spins I .
- Le cinquième terme décrit la relaxation électronique des spins S .

r_I et r_S sont les distances internucléaires et interélectroniques. r est la distance entre le spin nucléaire I et le spin électronique S . Du fait de l'existence du couplage "électron-noyau" $H_C + H_D$, les transitions nucléaires sont couplées aux transitions électroniques. L'action d'un champ magnétique sinusoïdal $2H_1 \cos \omega_0 t$ à la pulsation $\omega_0 = \gamma_I H_0$ tend à égaliser les populations n_+ et n_- . La relaxation nucléaire s'oppose à cet effet et tend à rétablir les populations d'équilibre n_+^0 et n_-^0 . Le temps de relaxation nucléaire spin-réseau T_1 et le temps de relaxation nucléaire spin-spin T_2 sont tous deux de l'ordre de la seconde. L'action d'un champ magnétique sinusoïdal $2H_2 \cos \omega'_0 t$ à la pulsation $\omega'_0 = |\gamma_S| H_0$ tend à égaliser les populations électroniques N_+ et N_- . La relaxation électronique s'oppose à cet effet et tend à restaurer les populations d'équilibre N_+^0 et N_-^0 . Le temps de relaxation électronique spin-réseau T_1 et le temps de relaxation électronique spin-spin T_2 sont très courts, de l'ordre de la microseconde dans les liquides étudiés. Le spin électronique effectue un grand nombre de transitions durant le temps de vie d'un noyau. Ainsi chaque noyau du solvant peut être considéré comme étant en continuelle interaction avec un électron. Chaque noyau ignore en grande partie l'interaction simultanée de ses nombreux voisins avec un électron. On peut donc admettre que le résultat macroscopique de l'interaction d'un grand nombre de noyaux avec un grand nombre d'électrons se réduit à la solution du problème de l'interaction d'un spin nucléaire avec un spin électronique. Ceci justifie la forme de l'Hamiltonien (20) et le résultat (17).

Si l'on se restreint tout d'abord à une interaction "électron-noyau" purement dipolaire, l'Hamiltonien $\mathcal{H}_D$ qui s'écrit

$$\mathcal{H}_D = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 \left[\frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right]$$

peut se mettre sous la forme (m prenant les valeurs 0, ± 1 , ± 2):

$$\mathcal{H}_D = \sum_m A_m F_m(t)$$

en posant,

$$F_0(t) = \frac{1 - 3\cos^2\theta}{r^3}, \quad A_0 = \gamma_I \gamma_S \hbar^2 I_z S_z$$

$$F_{\pm 1}(t) = \frac{\sin\theta \cos\theta}{r^3} \cdot e^{\mp i\varphi}, \quad A_{\pm 1} = \frac{3}{2} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 (I_{\pm} S_z + S_{\pm} I_z)$$

$$F_{\pm 2}(t) = \frac{\sin^2\theta}{r^3} \cdot e^{\mp 2i\varphi}, \quad A_{\pm 2} = \frac{1}{4} \gamma_I \gamma_S \hbar^2 I_{\pm} S_{\pm}$$

r est la distance entre le spin nucléaire I considéré et le spin électronique S avec lequel il interagit.

θ est l'angle entre r et l'axe Oz d'un trièdre fixe de référence.

φ est l'angle dans le plan xOy de la projection de r dans ce plan et l'axe Ox .

r, θ, φ fluctuent aléatoirement dans le temps et, par conséquent, les opérateurs F sont aussi fonctions du temps.

Le terme dipolaire $\mathcal{H}_D$ étant la cause des transitions nucléaires provoquées par l'interaction noyau-électron, les probabilités de transitions entre les états possibles du système sont fonctions des moyennes dans le temps des opérateurs F . Ces différentes moyennes peuvent s'exprimer de façon condensée par la relation:

$$g_{mm'}(\tau) = \overline{F_m(t-\tau) \cdot F_{m'}(t)}$$

$g_{mm'}(\tau)$ est la fonction de corrélation qui relie la valeur de l'interaction dipolaire au temps t à sa valeur au temps précédent $t-\tau$.

Elle mesure en quelque sorte la mémoire des spins. Pour $0 \leq t \leq \tau_c$, τ_c étant appelé temps de corrélation, l'ensemble des spins a bonne mémoire. Si t s'approche de τ_c , l'ensemble a une mémoire de plus en plus mauvaise et pour $t > \tau_c$, la fonction de corrélation tend vers 0.

Dans le cas d'un champ local fluctuant aléatoirement, dont les trois composantes varient sans corrélation entre elles, on montre que:

$$\overline{F_m(t-\tau) \cdot F_m(t)} = \overline{|F_m(0)|^2} \cdot e^{-\frac{\tau}{\tau_c}}$$

Avec,

$$|F_0(0)|^2 = \frac{16}{15} \cdot \chi_I^2 \chi_S^2 \hbar^4 \cdot S(S+1) \cdot \frac{1}{b^6}$$

$$|F_1(0)|^2 = \frac{6}{15} \cdot \chi_I^2 \chi_S^2 \hbar^4 \cdot S(S+1) \cdot \frac{1}{b^6}$$

$$|F_2(0)|^2 = \frac{6}{15} \cdot \chi_I^2 \chi_S^2 \hbar^4 \cdot S(S+1) \cdot \frac{1}{b^6}$$

b est la distance "électron-noyau" moyenne.

En tenant compte de la théorie des perturbations dépendant du temps et des lois d'évolution du système de spins considérés, il est possible, comme l'a fait I. Solomon (46), d'exprimer les probabilités de transitions W_0 , W_1 et W_2 en fonction de ces différentes moyennes. Dans le cas d'une interaction dipolaire pure entre noyau et l'électron,

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= \frac{3}{15} \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6} \cdot \frac{1}{1 + \omega_I^2 \tau_c^2} \\ W_2 &= \frac{12}{15} \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6} \cdot \frac{1}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2} \\ W_0 &= \frac{2}{15} \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6} \cdot \frac{1}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_c^2} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

τ_c étant de l'ordre de 10^{-10} seconde dans les liquides peu visqueux étudiés, on se trouve dans le cas du spectre blanc ou du retrécissement extrême, pour lequel

$$\omega_I^2 \tau_c^2 \ll 1 \quad \text{et} \quad \omega_S^2 \tau_c^2 \ll 1$$

Alors,

$$W_1 = \frac{3}{20} \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6}$$

$$W_2 = \frac{12}{20} \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6}$$

$$W_0 = \frac{2}{20} \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6}$$

Ces diverses données permettent d'évaluer les paramètres f et ρ qui interviennent dans la formule (17).

Le facteur de fuite f qui s'écrit (voir formule (18)) :

$$f = 1 - \frac{2W_I}{W_0 + 2W_1 + W_2 + 2W_I}$$

devient, d'après (13),

$$f = 1 - \frac{T_1}{T_1^0} \quad (22)$$

En effet, le dénominateur de f est proportionnel à l'inverse $1/T_1$ de la constante de relaxation spin-réseau effective T_1 du solvant dopé, puisqu'il est la somme du terme de relaxation dû à l'interaction électron-noyau $W_0 + W_2 + 2W_1$ et du terme $2W_I$ qui représente les autres modes nucléaires de relaxation. $2W_I$ est quant à lui proportionnel à l'inverse $1/T_1^0$ de la constante de relaxation spin-réseau T_1^0 du solvant pur (formule (13)).

Dans le cas d'un couplage dipolaire pur entre électron et noyau, l'introduction des valeurs (21) dans la relation (19) donne

$$\rho = +\frac{1}{2}$$

Dans le cas d'un couplage électron-noyau scalaire pur, l'Hamiltonien $\mathcal{H}_c$ intervient cette fois.

$$\mathcal{H}_c = h\nu_r \vec{I} \cdot \vec{S} = h\nu_r (I_x S_x + I_y S_y + I_z S_z) = h\nu_r \left(I_z S_z + \frac{I_+ S_- + I_- S_+}{2} \right)$$

Il ne couple que les états $|+\rangle$ et $|-\rangle$ et ne met en oeuvre que la transition de probabilité W_0 . En se reportant à la formule (19), on trouve alors que

$$\rho = -1$$

B. RELAXATION DANS LES SOLUTIONS CONTENANT DES RADICAUX LIBRES OU DES IONS PARAMAGNETIQUES

Comme on l'a vu (formule (15)), l'aimantation nucléaire macroscopique moyenne $\tilde{I}_z$ suit la loi d'évolution:

$$\frac{d\tilde{I}_z}{dt} = -(\omega_0 + 2\omega_I + 2\omega_1 + \omega_2)(\tilde{I}_z - \tilde{I}_0) - (\omega_2 - \omega_0)(\tilde{S}_z - \tilde{S}_0)$$

$$\frac{d\tilde{I}_z}{dt} = -\frac{1}{T_1}(\tilde{I}_z - \tilde{I}_0) - \frac{1}{T_1''}(\tilde{S}_z - \tilde{S}_0)$$

La constante de relaxation nucléaire spin-réseau T_1 est donnée par:

$$\frac{1}{T_1} = \omega_0 + 2\omega_I + 2\omega_1 + \omega_2$$

Dans le cas du spectre blanc, $\frac{1}{T_1} = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \cdot \frac{\tau_c}{b^6}$

Si le spin nucléaire est en interaction avec le spin électronique S non apparié d'un radical libre, la molécule du radical effectue autour du noyau un mouvement compliqué de rotation et de translation, de par le mouvement brownien. Si le mouvement de la molécule du radical peut être assimilé à celui d'une sphère rigide, de rayon a_1 , au milieu de molécules sphériques, de rayon a_2 , constituant le solvant, de viscosité η et en supposant que le mouvement peut être décrit par une équation de diffusion, on montre alors (26)(56)(57) que, dans le cas du retrécissement extrême

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{16}{15} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1) C \cdot \frac{\eta}{kT} \cdot \frac{4a_1 a_2}{(a_1 + a_2)^2} \cdot \pi^2$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{1}{T_1^*}$$

Le temps de corrélation τ_c étant relié à la viscosité, à la température et à la constante de Boltzmann k. C'est la concentration en radicaux (nombre de molécules par unité de volume).

Dans le cas d'un noyau de spin I en interaction avec un ion, un atome ou une molécule paramagnétique (par exemple l'oxygène dissous dans un solvant), la constante de relaxation nucléaire spin-réseau T_1 est donnée par:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^0} + \frac{1}{T_1^*} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_1^*} = \frac{16}{15} \gamma_I^2 \mu_e^2 C \frac{\eta}{KT} \frac{4a_1 a_2}{(a_1 + a_2)^2} \cdot \pi^2$$

C est ici le nombre d'ions, d'atomes ou de molécules paramagnétiques par unité de volume.

$$\mu_e^2 = \gamma_{ion} \hbar^2 S_{ion} (S_{ion} + 1)$$

μ_e est le moment moyen de l'ion ($\mu_e = 2,5$ magnétons de Bohr dans le cas de l'oxygène).

γ_{ion} et γ_S sont environ mille fois plus grand que γ_{proton} . C'est ce qui explique que, même en concentration faible, l'influence d'un radical ou d'un ion sur la relaxation nucléaire est importante, mais l'influence d'un ion paramagnétique n'est pas non plus négligeable sur la relaxation d'un radical et l'obtention d'une raie électronique fine est conditionnée par la présence d'ions ou d'impuretés paramagnétiques. Outre les temps de relaxation spin-réseau nucléaire T_1 et électronique T_1' , les temps de relaxation spin-spin nucléaire T_2 et électronique T_2' , sont aussi fonction de la concentration en ions paramagnétiques (26). Les probabilités de transitions du système "spin électronique du radical-spin nucléaire du solvant" en dépendent. Il est donc important de désoxygéner les liquides étudiés, afin d'affiner les raies et de les saturer à coup sûr. Il faut noter que le facteur de fuite f (formule (22)) dépend, avec T_1 , de la concentration en radicaux, de la viscosité du liquide, de la taille des molécules en présence et de la température.

C. POLARISATION DYNAMIQUE EN CHAMP FAIBLE

1. Théorie

Le radical stable nitroxyde utilisé est le tétraméthyle 2,2,6,6 - pipéridone 4 - oxyde 1 ou tanone (58)(59)(60), synthétisé à Grenoble par le groupe de Chimie Organique Physique du Professeur A. Rassat. La molécule radicalaire est représentée sur la figure no. 3. Cette substance paramagnétique a l'aspect d'une poudre jaune-orangé et s'emploie dissoute à faible concentration dans les solvants que l'on désire étudier. Le groupement nitroxyde constitue un exemple de liaison à trois électrons, partagés entre Azote et Oxygène, l'atome d'oxygène n'ayant satisfait qu'une seule liaison de covalence sur les deux habituelles. L'un de ces électrons n'est pas apparié. Son spin S est couplé par interaction hyperfine au noyau d'Azote 14 de spin nucléaire I .

Dans un champ magnétique H_0 , l'Hamiltonien de spin s'écrit:

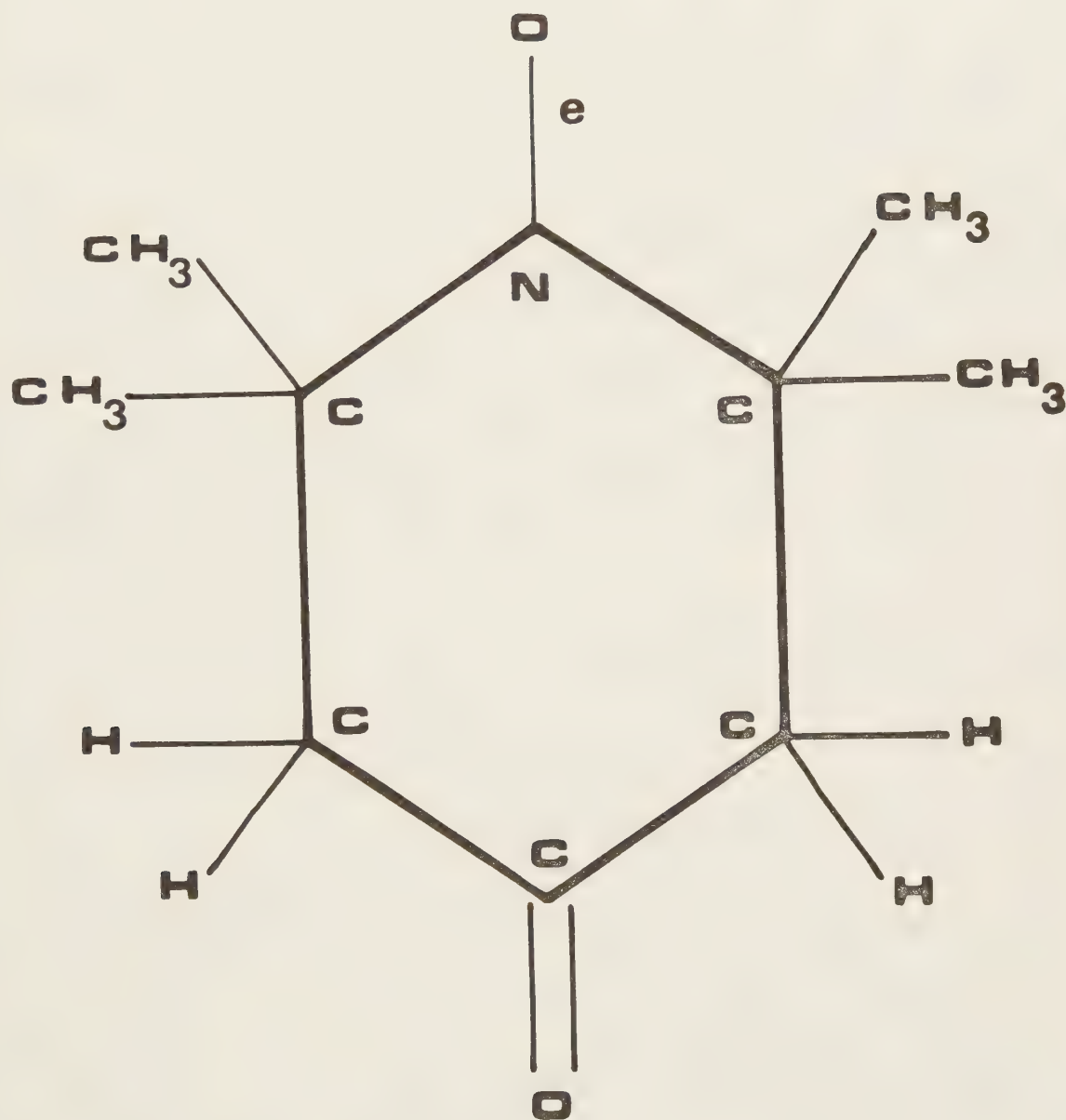
$$\mathcal{H} = -\gamma_S \hbar H_0 S_z - \gamma_I \hbar H_0 I_z + h\nu_r \vec{I} \cdot \vec{S}$$

Il y a six niveaux d'énergie fondamentaux possibles représentés sur la figure no. 4 en fonction du champ H_0 . En champ élevé, on observe 3 transitions permises correspondant aux 3 orientations du spin nucléaire I (+1, 0, -1). Le moment total de spin de l'ensemble électron-noyau d'Azote 14 peut prendre deux valeurs distinctes:

$$F = I + S = 3/2$$

$$F = I - S = 1/2$$

En champ bas (47)(61), les transitions permises sont telles que



TANONE
(M_r 170)

- a) $\Delta F = 0$ $\Delta m_F = \pm 1$, transitions basse fréquence
 b) $\Delta F = 1$ $\Delta m_F = 0$, transitions σ
 c) $\Delta F = 1$ $\Delta m_F = \pm 1$, transitions π

Les 3 transitions π (π_1 , π_2 et π_3), ainsi que les 2 transitions σ (σ_1 et σ_2) sont indiquées sur la figure no. 4.

Le calcul de ces transitions dans le cas de l'ion $\text{NO}(\text{SO}_3)_2^{--}$ a été effectué par A. Landesman (62) qui a appliqué les formules de Breit-Rabi (63). Ces deux dernières références ont été largement utilisées dans le calcul qui suit, dans le but d'évaluer le facteur multiplicatif m de la polarisation dynamique protonique dans différents solvants. Les énergies et les fonctions d'onde des 6 états de l'ensemble "électron-noyau d'Azote 14" sont données dans le tableau no. 2.

Les populations des 6 niveaux sont

$$P_1, P_2, \dots, P_6$$

qui ont pour valeur, à l'équilibre thermique

$$P_1^0, P_2^0, \dots, P_6^0$$

avec

$$P_i^0 = \frac{P}{6} e^{-\frac{E_i}{KT}} \simeq \frac{P}{6} \left(1 - \frac{E_i}{KT}\right) \quad (23)$$

et

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_6$$

On définit l'écart relatif de population par

$$p_i = \frac{P_i - P_i^0}{P} \quad (24)$$

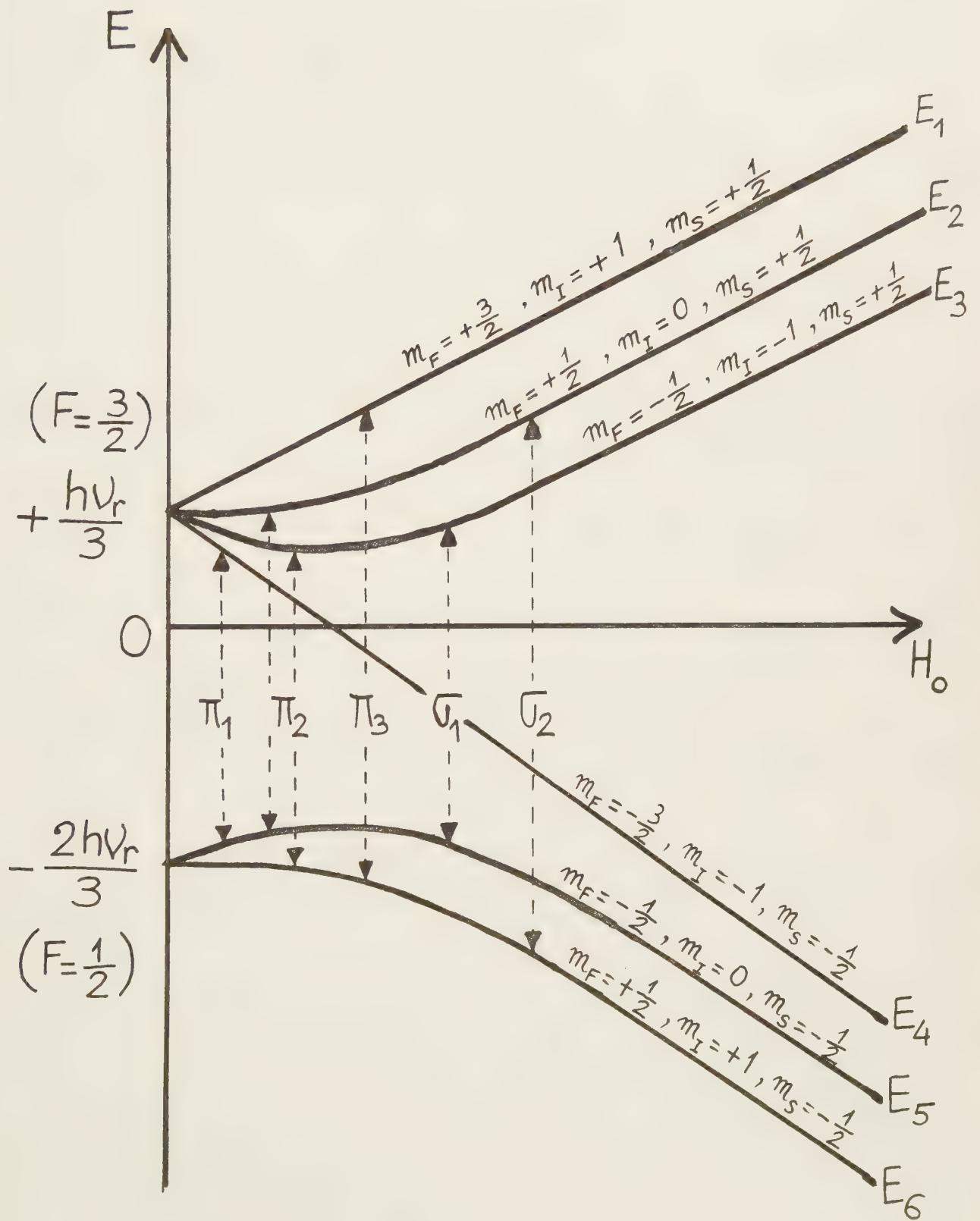


Figure no. 4

Tableau numéro 2

ENERGIES	FONCTIONS D'ONDE Ψ_{m_I, m_S}
$\frac{E_1}{h} = -\frac{V_r}{6} + \frac{3}{2} \chi_I H_0 + \frac{V_r}{2} (1+X)$	$\Psi_1 = \Psi_{1, \frac{1}{2}}$
$\frac{E_2}{h} = -\frac{V_r}{6} + \frac{1}{2} \chi_I H_0 + \frac{V_r}{2} r$	$\Psi_2 = \alpha \Psi_{0, \frac{1}{2}} + \beta \Psi_{1, -\frac{1}{2}}$
$\frac{E_3}{h} = -\frac{V_r}{6} - \frac{1}{2} \chi_I H_0 + \frac{V_r}{2} r'$	$\Psi_3 = \alpha' \Psi_{-1, \frac{1}{2}} + \beta' \Psi_{0, -\frac{1}{2}}$
$\frac{E_4}{h} = -\frac{V_r}{6} - \frac{3}{2} \chi_I H_0 + \frac{V_r}{2} (1-X)$	$\Psi_4 = \Psi_{-1, -\frac{1}{2}}$
$\frac{E_5}{h} = -\frac{V_r}{6} - \frac{1}{2} \chi_I H_0 - \frac{V_r}{2} r'$	$\Psi_5 = -\beta' \Psi_{-1, \frac{1}{2}} + \alpha' \Psi_{0, -\frac{1}{2}}$
$\frac{E_6}{h} = -\frac{V_r}{6} + \frac{1}{2} \chi_I H_0 - \frac{V_r}{2} r$	$\Psi_6 = -\beta \Psi_{0, \frac{1}{2}} + \alpha \Psi_{1, -\frac{1}{2}}$
$X = \frac{\chi_S - \chi_I}{2\pi V_r} \cdot H_0 \quad (\chi_S \text{ et } \chi_I \text{ en radian/Oersteds})$ $r = \sqrt{1 + \frac{2X}{3} + X^2}, \quad \beta = \sqrt{1 - \alpha^2} = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{3X+1}{6r}}$ $r' = \sqrt{1 - \frac{2X}{3} + X^2}, \quad \beta' = \sqrt{1 - \alpha'^2} = \sqrt{\frac{1}{2} - \frac{3X-1}{6r'}}$	

Sous l'action de la relaxation, les différentes populations évoluent dans le temps. Il est possible d'écrire un système de 6 équations différentielles, linéaires et homogènes.

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_{m \neq i} (-P_i \omega_{im} + P_m \omega_{mi}) \quad (25)$$

avec

$$\omega_{im} = \omega_{mi} e^{-\frac{E_i - E_m}{KT}}$$

En utilisant le théorie de la relaxation, on peut évaluer les probabilités de transitions entre les 6 niveaux (62)(64). On obtient:

$$\begin{aligned} \omega_{12} &\div \frac{\beta^2}{2} & , & & \omega_{34} &\div \frac{\alpha'^2}{2} \\ \omega_{16} &\div \frac{\alpha^2}{2} & , & & \omega_{35} &\div \alpha^2 \beta'^2 \\ \omega_{23} &\div \frac{\alpha^2 \beta'^2}{2} & , & & \omega_{36} &\div \frac{\beta^2 \beta'^2}{2} \\ \omega_{25} &\div \frac{\alpha^2 \alpha'^2}{2} & , & & \omega_{45} &\div \frac{\beta'^2}{2} \\ \omega_{26} &\div \alpha^2 \beta^2 & , & & \omega_{56} &\div \frac{\beta^2 \alpha'^2}{2} \end{aligned} \quad (26)$$

En utilisant les relations (24) et (26) on obtient, en régime stationnaire et pour une saturation complète d'une transition électronique, le système de 6 équations:

$$\begin{aligned}
 & -\mu_1 + \mu_2 \beta^2 + \mu_6 \alpha^2 = 0 \\
 & -\mu_2 (1 + 2\alpha^2 \beta^2) + \mu_1 \beta^2 + \mu_3 \alpha^2 \beta'^2 + \mu_5 \alpha^2 \alpha'^2 + 2\mu_6 \alpha^2 \beta^2 = 0 \\
 & -\mu_3 (1 + 2\alpha'^2 \beta'^2) + \mu_2 \alpha^2 \beta'^2 + \mu_4 \alpha'^2 + 2\mu_5 \alpha'^2 \beta'^2 + \mu_6 \beta^2 \beta'^2 = 0 \\
 & -\mu_4 + \mu_3 \alpha'^2 + \mu_5 \beta'^2 = 0 \\
 & -\mu_5 (1 + 2\alpha'^2 \beta'^2) + \mu_2 \alpha^2 \alpha'^2 + 2\mu_3 \alpha'^2 \beta'^2 + \mu_4 \beta'^2 + \mu_6 \alpha'^2 \beta^2 = 0 \\
 & -\mu_6 (1 + 2\alpha^2 \beta^2) + \mu_1 \alpha^2 + 2\mu_2 \alpha^2 \beta^2 + \mu_3 \beta^2 \beta'^2 + \mu_5 \alpha'^2 \beta^2 = 0
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} & -\mu_1 + \mu_2 \beta^2 + \mu_6 \alpha^2 = 0 \\ & -\mu_2 (1 + 2\alpha^2 \beta^2) + \mu_1 \beta^2 + \mu_3 \alpha^2 \beta'^2 + \mu_5 \alpha^2 \alpha'^2 + 2\mu_6 \alpha^2 \beta^2 = 0 \\ & -\mu_3 (1 + 2\alpha'^2 \beta'^2) + \mu_2 \alpha^2 \beta'^2 + \mu_4 \alpha'^2 + 2\mu_5 \alpha'^2 \beta'^2 + \mu_6 \beta^2 \beta'^2 = 0 \\ & -\mu_4 + \mu_3 \alpha'^2 + \mu_5 \beta'^2 = 0 \\ & -\mu_5 (1 + 2\alpha'^2 \beta'^2) + \mu_2 \alpha^2 \alpha'^2 + 2\mu_3 \alpha'^2 \beta'^2 + \mu_4 \beta'^2 + \mu_6 \alpha'^2 \beta^2 = 0 \\ & -\mu_6 (1 + 2\alpha^2 \beta^2) + \mu_1 \alpha^2 + 2\mu_2 \alpha^2 \beta^2 + \mu_3 \beta^2 \beta'^2 + \mu_5 \alpha'^2 \beta^2 = 0 \end{aligned}} \right\} (27)$$

D'autre part, d'après (7) et les résultats du tableau no. 2

$$\begin{aligned}
 \widetilde{S}_Z &= \frac{1}{P} \left[P_1 - P_4 + (1 - 2\beta^2)(P_2 - P_6) + (1 - 2\beta'^2)(P_2 - P_5) \right] \\
 \widetilde{S}_Z - \widetilde{S}_0 &= \frac{1}{P} \left[\mu_1 - \mu_4 + (1 - 2\beta^2)(\mu_2 - \mu_6) + (1 - 2\beta'^2)(\mu_2 - \mu_5) \right]
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \widetilde{S}_Z &= \frac{1}{P} \left[P_1 - P_4 + (1 - 2\beta^2)(P_2 - P_6) + (1 - 2\beta'^2)(P_2 - P_5) \right] \\ \widetilde{S}_Z - \widetilde{S}_0 &= \frac{1}{P} \left[\mu_1 - \mu_4 + (1 - 2\beta^2)(\mu_2 - \mu_6) + (1 - 2\beta'^2)(\mu_2 - \mu_5) \right] \end{aligned}} \right\} (28)$$

2. Saturation des transitions permises

a) Saturation de la transition π_1

Le champ tournant H_2 à la fréquence

$$\nu_{r1} = \nu_{45} = \frac{E_4 - E_5}{h}$$

a tendance à égaliser les populations P_4 et P_5 . Alors

$$P_4 = \frac{P_4^0 + P_5^0}{2} = P_5$$

D'autre part

$$\nu_4 - \nu_5 = P_4 - P_4^0 - (P_5 - P_5^0) = P_5^0 - P_4^0$$

D'après (23) ,

$$\nu_4 - \nu_5 = \frac{P}{6} \cdot \frac{E_4 - E_5}{KT} = P_5^0 - P_4^0$$

De ces considérations, on tire

$$\nu_4 = -\nu_5 = \frac{P_5^0 - P_4^0}{2}$$

Alors, d'après (28) ,

$$\tilde{S}_z - \tilde{S}_0 = \frac{1}{6} \cdot \beta^{1/2} \cdot \frac{E_5 - E_4}{KT}$$

D'après le tableau no. 2,

$$E_5 - E_4 = \frac{h\nu_r}{2} (X - r' - 1) + \hbar \chi_I H_0$$

(29)

et

$$\beta^{1/2} = \frac{1}{2} - \frac{3X - 1}{6r'}$$

Il s'ensuit que:

$$\tilde{S}_z - \tilde{S}_o = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} - \frac{3X-1}{6r'} \right) \left[\frac{X-r'-1}{2} + \frac{\chi_I H_o}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{h V_s}{2KT}$$

En se servant de la relation (8) ,

$$\tilde{S}_z - \tilde{S}_o = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} - \frac{3X-1}{6r'} \right) \left[\frac{X-r'-1}{2} + \frac{\chi_I H_o}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \tilde{S}_o$$

En introduisant cette dernière relation dans l'expression (17) , on peut évaluer la polarisation nucléaire $\tilde{I}_z$, dans le cas d'un couplage électron-noyau purement dipolaire.

$$\tilde{I}_z = \tilde{I}_o \left\{ 1 + \frac{f}{6} \left(\frac{1}{2} - \frac{3X-1}{6r'} \right) \left[\frac{X-r'-1}{2} + \frac{\chi_I H_o}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{\tilde{S}_o}{\tilde{I}_o} \right\}$$

Comme, d'après (11) ,

$$\frac{\tilde{S}_o}{\tilde{I}_o} = - \frac{|\chi_s|}{\chi_I}$$

$$\tilde{I}_z = \tilde{I}_o \left\{ 1 - \frac{f}{6} \left(\frac{1}{2} - \frac{3X-1}{6r'} \right) \left[\frac{X-r'-1}{2} + \frac{\chi_I H_o}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{|\chi_s|}{\chi_I} \right\}$$

Le facteur de multiplicatif m de la polarisation nucléaire vaut dans ce cas

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= 1 - \frac{f}{6} \left(\frac{1}{2} - \frac{3X-1}{6r'} \right) \left[\frac{X-r'-1}{2} + \frac{\chi_I H_o}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{|\chi_s|}{\chi_I} \\ m_1 &= 1 - \frac{f}{6} \cdot \beta^{1/2} \cdot \frac{V_{r1}}{V_s} \cdot \frac{|\chi_s|}{\chi_I} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Calcul approché en champ magnétique faible dans le cas où $x \ll 1$,

$$\beta'^2 \simeq \frac{2}{3} \left(1 + \frac{2x}{3} \right) , \quad r' = 1 - \frac{x}{3}$$

$$\frac{\gamma_I H_0}{2\pi \nu_r} \quad \text{négligeable devant} \quad \frac{x-r-1}{2}$$

Alors,

$$m_1 = 1 + \frac{f}{9} \left(1 - \frac{4x}{3} \right) \frac{\nu_r}{\nu_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

b) Saturation de la transition électronique π_3

Le champ tournant H_2 , à la fréquence

$$\nu_{r3} = \nu_{16} = \frac{E_1 - E_6}{h}$$

a cette fois tendance à égaliser les populations P_1 et P_6 , et la variation du moment moyen de spin électronique s'écrit ici:

$$\tilde{S}_z - \tilde{S}_0 = \frac{1}{6} (1 - \beta^2) \cdot \frac{E_1 - E_6}{kT}$$

Comme

$$E_1 - E_6 = \frac{h\nu_r}{2} (1 + x + r) + \frac{\gamma_I H_0}{2\pi} = h\nu_{r3}$$

et que

$$1 - \beta^2 = \frac{1}{2} + \frac{3X+1}{6r}$$

Il s'ensuit que

$$\tilde{S}_z - \tilde{S}_0 = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{3X+1}{6r} \right) \left[\frac{V_r}{2} (X+r+1) + \frac{\gamma_I H_0}{2\pi} \right] \frac{1}{V_s} \cdot \frac{hV_s}{2KT}$$

En se servant encore de l'égalité (11), on obtient:

$$\tilde{S}_z - \tilde{S}_0 = -\frac{1}{3} \left(\frac{1}{2} + \frac{3X+1}{6r} \right) \left[\frac{X+r+1}{2} + \frac{\gamma_I H_0}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

Ceci conduit finalement à une polarisation nucléaire $\tilde{I}_z$,

$$\tilde{I}_z = \tilde{I}_0 \left\{ 1 - \frac{f}{6} \left(\frac{1}{2} + \frac{3X+1}{6r} \right) \left[\frac{X+r+1}{2} + \frac{\gamma_I H_0}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I} \right\}$$

Le facteur multiplicatif m de la polarisation nucléaire vaut dans ce cas:

$$\left. \begin{aligned} m_3 &= 1 - \frac{f}{6} \left(\frac{1}{2} + \frac{3X+1}{6r} \right) \left[\frac{X+r+1}{2} + \frac{\gamma_I H_0}{2\pi V_r} \right] \frac{V_r}{V_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I} \\ m_3 &= 1 - \frac{f}{6} (1 - \beta^2) \frac{V_{r3}}{V_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Calcul approché en champ magnétique faible. Dans ce cas où $x \ll 1$,

$$1 - \beta^2 = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{2X}{3} \right), \quad r = 1 - \frac{X}{3}$$

$$\frac{\gamma_I H_0}{2\pi V_r} \text{ négligeable devant } \frac{X+r+1}{2}$$

Alors,

$$m_3 = 1 - \frac{f}{9} \left(1 + \frac{4X}{3}\right) \frac{v_r}{v_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

En comparant les expressions de m_1 et m_3 en champ faible, on s'aperçoit que m_3 est négatif, alors que m_1 est positif. En valeur absolue, m_3 est plus grand que m_1 .

Un calcul plus rigoureux doit tenir compte en fait de la relaxation des deux niveaux irradiés vers les quatre autres niveaux. Ce calcul, exécuté par W. Müller-Warmuth (64) se fait en résolvant les 6 équations. On obtient alors

$$m_1^* = 1 + \frac{f}{6} \cdot \frac{4\beta'^2}{1+3\beta'^2} \cdot \frac{v_{r1}}{v_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

(33)

au lieu de

$$m_1 = 1 + \frac{f}{6} \cdot \beta'^2 \cdot \frac{v_{r1}}{v_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

et

$$m_3^* = 1 - \frac{f}{6} \cdot \frac{4(1-\beta^2)}{4-3\beta^2} \cdot \frac{v_{r3}}{v_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

au lieu de

$$m_3 = 1 - \frac{f}{6} \cdot (1-\beta^2) \cdot \frac{v_{r3}}{v_s} \cdot \frac{|\gamma_s|}{\gamma_I}$$

On peut vérifier que

$$|m_1^*| > |m_1|$$

et que

$$|m_3^*| > |m_3|$$

mais

$$\frac{m_1^* - m_1}{m_1}$$

et

$$\frac{m_3^* - m_3}{m_3}$$

sont de l'ordre de 0,15 (15%).

Nous allons par la suite comparer les résultats d'expérience à m_1 et m_3 .

3. Facteurs influençant la polarisation dynamique en champ faible

a) Impuretés et oxygène dissous

La présence d'impuretés paramagnétiques affecte la relaxation électronique et surtout la relaxation nucléaire ainsi que le couplage "noyau-électron". L'oxygène en particuliers doit être éliminé du solvant (56)(57)(65)(66) comme cela a été déjà mentionné dans le chapitre IV.B. On applique en général une technique comprenant une suite de congélations et de réchauffements sous vide de l'échantillon, scellé ensuite sous atmosphère neutre (67). Le barbotage d'Azote sec ou d'Argon, qui chassent l'oxygène dissous, fournit également de très bons résultats. Cette opération, qui dure de une à trois heures, selon l'avidité en oxygène du solvant et selon sa volatilité est suivie du scellage rapide du récipient de verre Pyrex.

b) Relaxation électronique du radical

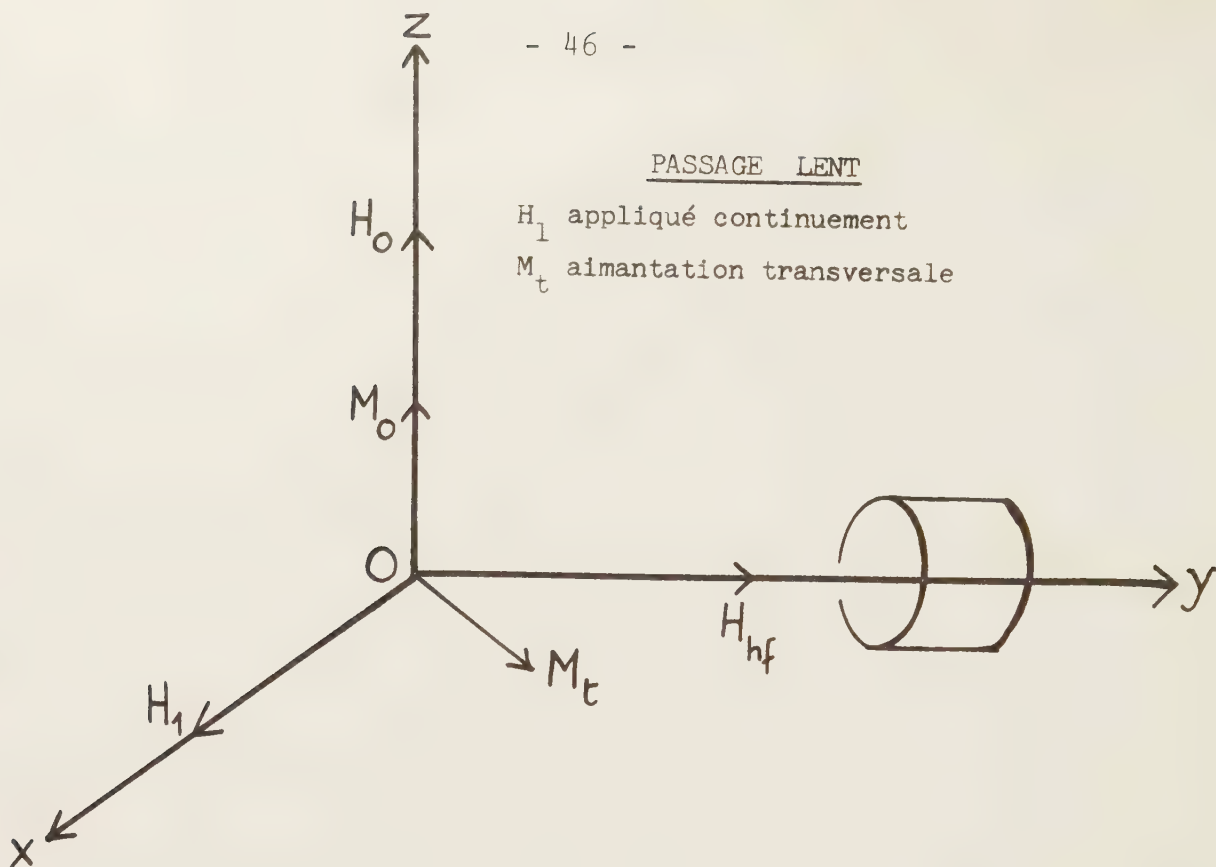
Déjà affectées par la présence d'impuretés paramagnétiques, les largeurs des raies du radical sont également influencées par la nature des atomes qui composent sa molécule. Ainsi la deutériation totale du radical tanone (68) a pour résultat d'amincir fortement les raies du radical. La raie électronique ν_{r1} fournit une polarisation nucléaire positive. La raie ν_{r3} fournit une polarisation négative. Pour un champ constant H_0 donné, l'écart entre ces deux raies est fixé. Afin que l'aile de ν_{r1} ne puisse affecter la raie ν_{r3} , on a tout intérêt à amincir ces 2 raies. La deutériation du radical fournit une solution au problème. On obtient une polarisation nucléaire plus importante avec du tanone deutérié qu'avec du tanone normal (67). C'est ce que le tableau no. 3 indique très nettement.

c) Ecart des raies électroniques - Influence de H_0

Comme cela vient d'être indiqué, l'influence néfaste de la raie ν_{r1} à l'endroit de ν_{r3} est à combattre si l'on désire obtenir la meilleure polarisation nucléaire possible. Après l'affinement des raies, il peut être intéressant de jouer sur leur écart et, par conséquent, d'étudier l'influence de l'amplitude du champ H_0 sur la polarisation nucléaire. L'écart des raies croît en effet avec l'amplitude de H_0 . D'autre part, le facteur de fuite f diminue si H_0 diminue (65). Il semble que l'on ait donc doublement intérêt à augmenter le champ H_0 . Pour étudier l'influence de l'amplitude de ce champ, il s'est avéré préférable d'effectuer des expériences de précession libre, en recréant les conditions du passage lent de façon à enregistrer les mêmes transitions π . Pour cela, comme le montre la figure no. 5, on a été amené à faire tourner l'aimantation M_0 de 90° , de Oz sur Oy , au moyen d'un pulse radio-fréquence de champ H_1 de durée bien déterminée.

PASSAGE LENT

H_1 appliqué continuellement
 M_t aimantation transversale



PRECESSION LIBRE

Impulsion H_1 de durée $\theta = \frac{\pi}{2H_1\gamma_I}$

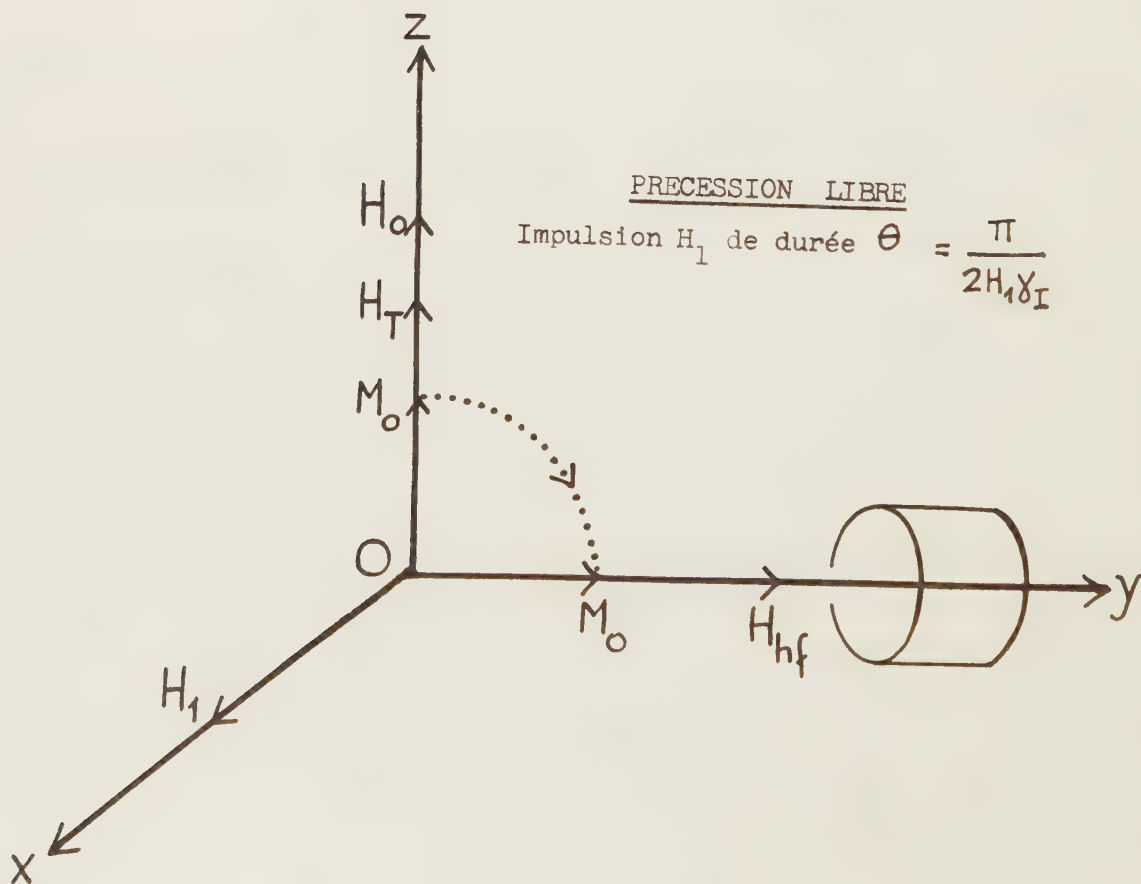


Figure no. 5

Une horloge cohérente qui compte un nombre entier de sinusôides fournit ce pulse de courant d'émission. Au champ terrestre H_T on ajoute ou retranche un champ d'appoint h , ce qui fait que l'échantillon est plongé dans un champ polarisant variant entre $H_T + h$ et $H_T - h$. L'aimantation M_0 une fois créée, le pulse de radio-fréquence la fait tourner de 90° . A la fin du pulse, h est coupé et l'ensemble de spins se met alors à précesser dans le seul champ terrestre H_T , ce qui permet de recueillir un signal toujours à la même fréquence ν_T dans la bobine de réception. Le schéma de principe de cette installation est représenté sur la figure no. 6. Dans le champ terrestre $H_T = 0,463$ Oe, le facteur multiplicatif de la polarisation protonique m_3 de la transition π_3 est égal à:

$$m_T = \frac{\tilde{I}_{zT} \gamma_I}{\chi_0 H_T}$$

Dans un champ H_0 différent de H_T , $m_3 = \frac{\tilde{I}_z \gamma_I}{\chi_0 H_0}$

et

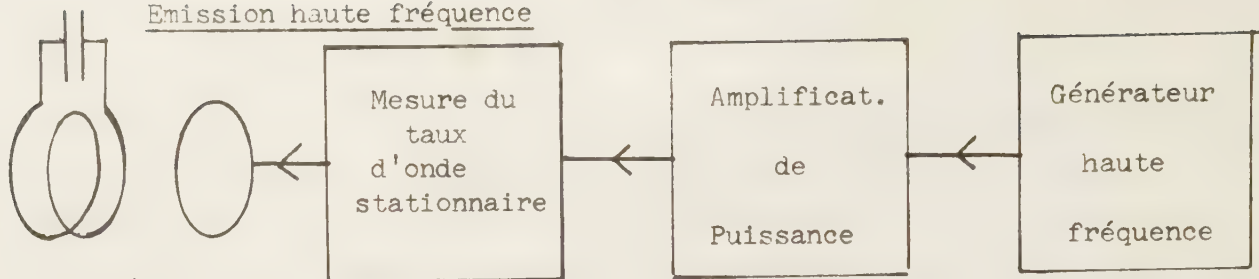
$$m_3 = m_T \cdot \frac{\tilde{I}_z}{\tilde{I}_{zT}} \cdot \frac{H_T}{H_0} \quad (33)$$

Les aimantations $\tilde{I}_z$ et $\tilde{I}_{zT}$ sont proportionnelles aux amplitudes des signaux de précession enregistrés dans les champs polarisants H_0 et H_T , si les constantes de décroissance sont identiques.

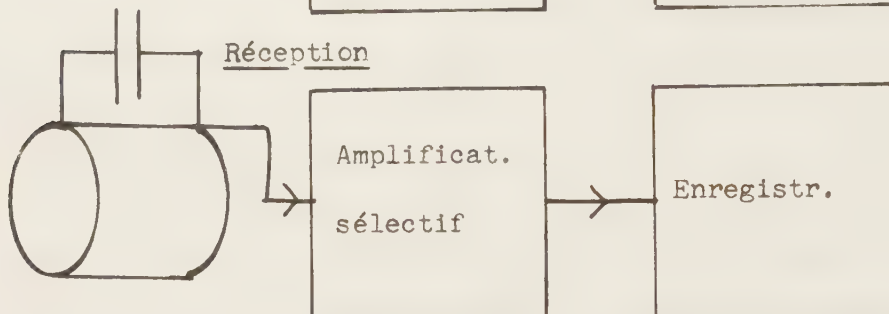
d) Couplage électron-noyau - Effet de solvant - Nature du radical

Dans les solvants peu visqueux, il est admis que le couplage électron-proton est purement dipolaire. En champ faible et à température ambiante, le facteur de couplage ρ vaut donc $\frac{1}{2}$ (67)(69)(70)(71). Il existe pourtant des cas très rares où un couplage scalaire électron-proton a pu être mis en évidence (66). Les noyaux F^{19} , P^{31} , L_i^7 , C^{13} présentent quant à eux des couplages scalaires ou des

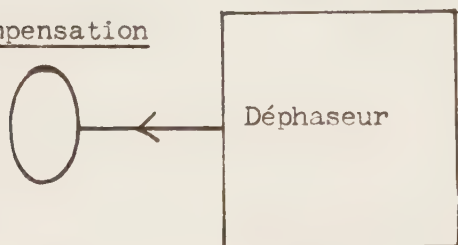
Emission haute fréquence



Réception



Compensation



Emission



Champ d'appoint

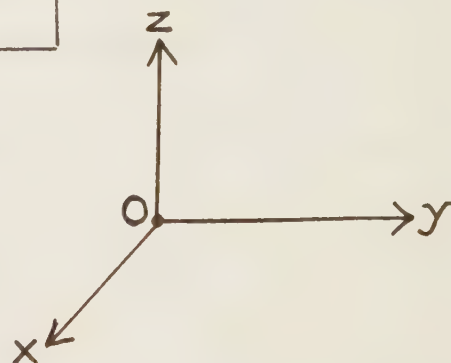
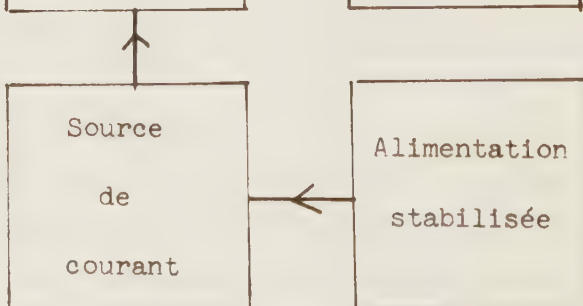


Figure no. 6

mélanges de couplage scalaire et de couplage dipolaire. Cela s'explique par le fait que le volume de l'atome auquel appartient le noyau, sa stéréochimie, son électro-affinité et la géométrie moléculaire ont une grande influence sur le couplage noyau-électron. C'est la distance d'approche maximale électron-noyau qui conditionne le couplage (66)(69)(72)(73)(74). Un radical à électron π , dont la densité électronique est répartie sur le radical, peut favoriser un couplage scalaire. Un radical à électron dit "localisé" (à l'endroit de la liaison N-O dans le cas du radical nitroxyde) favorise en général un couplage dipolaire. Pourtant un radical nitroxyde peut favoriser, dans les solvants hydroxyle, la liaison hydrogène et la formation de "complexes de solvation" avec une certaine délocalisation de l'électron. Une faible part de la densité de spin électronique est transférée à la molécule du solvant par liaison hydrogène. Dans ces complexes qui se forment par collage de molécules polaires du solvant à la molécule radicalaire (75)(76) le mouvement moléculaire est plus lent que dans le reste du liquide. Les molécules du solvant attachées au radical sont alors perdues pour la relaxation. La nouvelle constante de relaxation spin réseau T_1^* est reliée aux constantes de relaxation définies précédemment par la formule (77):

$$\frac{1}{T_1^*} = \frac{m'}{m} \cdot \frac{1}{T_1} + \left(1 - \frac{m'}{m}\right) \frac{1}{T_1^0}$$

$\frac{m'}{m}$ étant la fraction de molécule du solvant temporairement et en moyenne collée au radical.

Le couplage dipolaire électron-noyau est modulé par la rotation du complexe et un couplage scalaire, fonction du temps de collage, apparaît (69)(78). Les protons hydroxyles sont plus sensibles à cet effet que les protons méthyles (73), mais cet effet est surtout sensible à des températures proches de la température de congélation du solvant.

En champ faible et à température ambiante, il semble donc que, pour les protons des solvants étudiés, la part de couplage scalaire est infime et que ρ vaut $+\frac{1}{2}$. L'uniformité des résultats du tableau no. 5 semble confirmer ce fait, qui n'apparaît pourtant pas totalement certain et évident.

e) Effet de la concentration radicalaire

P.S. Hubbard (75) a calculé l'expression de ρ , dans le cas d'un mélange de couplage scalaire et de couplage dipolaire, et a montré que ρ est indépendant de la concentration radicalaire, alors que f en dépend, ρ étant fonction du paramètre ξ du mélange de couplage scalaire et de couplage dipolaire. La concentration influence la relaxation électronique et la relaxation nucléaire (64)(voir IV.B.). Les concentrations doivent être suffisamment basses pour négliger l'énergie de l'interaction dipolaire électronique ainsi que de l'interaction d'échange, mais suffisamment fortes pour garantir que la relaxation nucléaire se fait en priorité par les électrons (79). Pour des concentrations faibles (voir IV.B. & formule (20)):

$$\begin{aligned} f &= \frac{B}{C} + 1 \\ \xi &= \frac{2}{15} \cdot \frac{J_s(0)}{J_D(0)} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} B = \text{constante} \\ C = \text{concentration radicalaire} \end{array} \right.$$

Chaque solvant présente une concentration radicalaire optimale (66) (67).

f) Température, viscosité

Toute baisse de température, toute augmentation de viscosité favorise un couplage scalaire et diminue le couplage dipolaire. La diffusion de translation des molécules est le mécanisme primordial du couplage dipolaire.

Si la molécule de solvant est représentée par une sphère de rayon a_2 et la molécule du radical par une sphère de rayon a_1 et que leur mouvement est régi par une équation de diffusion, le temps de corrélation de translation est donné par (65):

$$\tau_c = \frac{2\pi}{K} \cdot \frac{\eta}{T} \cdot a_1 a_2 (a_1 + a_2)$$

Pour les protons une baisse de $\frac{\eta}{T}$ diminue τ_c et augmente le couplage dipolaire. Une augmentation de $\frac{\eta}{T}$, au contraire, diminue le couplage dipolaire.

g) Effet "3 spins"

Les solvants utilisés contiennent toujours des protons liés à des noyaux magnétiques, tels que C^{13} , P^{31} , F^{19} . Ces noyaux sont donc influencés par la polarisation protonique aussi bien que par le couplage direct avec les électrons (66)(70)(80). Si la concentration en électrons est faible, l'effet "3 spins" n'a pas lieu sur le proton dont la polarisation dynamique n'est pas affectée par la liaison $P^{31} - H$ ou $C^{13} - H$. Par contre, le proton couplé dipolairement à C^{13} , F^{19} ou P^{31} peut polariser positivement ces différents noyaux et s'opposer à l'effet direct de polarisation électronique.

h) Amplitude du champ haute-fréquence

Il a presque toujours été possible de saturer la transition "électronique". L'amplitude optimale du champ varie pour chaque solvant. Au-dessous de cette valeur, la saturation électronique de π_3 n'est pas atteinte. Au-delà, l'élargissement de π_1 fournit une polarisation nucléaire de sens opposé à la polarisation nucléaire due à π_3 , ce qui réduit le facteur m_3 (67).

i) Effets chimiques et ioniques

Le radical tanone bien que de conservation stable ne peut être dissous sans dommage dans certains solvants, tels ceux dont la molécule contient des liaisons multiples et ceux créateurs de peroxydes. D'autre part, dans les solutions acides ou basiques, qui sont plus ou moins impénétrables à la haute fréquence par effet de peau, la polarisation dynamique est faible ou inexistante.

V. APPAREILLAGES ET METHODES EXPERIMENTALES

=====

A. METHODE DE MESURE I

Elle emploie un spectromètre à passage lent utilisant le champ terrestre comme champ polarisant et un échantillon d'un volume de 6 litres ainsi qu'un système de bobines croisées. Cet appareil déjà décrit (81) et représenté sur la figure no. 7 comprend une partie "émission" et une partie "réception".

Chaîne d'émission: Un oscillateur à quartz à tension stabilisée fournit un courant sinusoïdal d'émission, à la fréquence de 1957 Hz circulant dans deux bobines d'Helmholtz placées de part et d'autre du solénoïde de réception. Ce dernier, interceptant une faible partie des lignes du champ d'émission est le siège d'une tension suffisante pour saturer le préamplificateur. Aussi dispose-t-on d'une bobine de compensation qui s'oppose, par réinjection couplée, à cette tension parasite captée. Un réglage de phase et d'amplitude permet d'agir sur le courant de compensation et de le régler de façon à ce que la tension résiduelle aux bornes du solénoïde soit la plus faible possible. Le courant d'émission, source du champ de radio-fréquence H_1 , est lu au moyen d'un voltmètre à 1% près. La fréquence de résonance du proton libre à Jussy, en 1973, est d'environ 1965 Hz. Pour amener ce proton à résonner à 1957 Hz, il faut s'opposer au champ magnétique terrestre au moyen d'un petit champ d'appoint. Ce dernier est également nécessaire pour centrer les raies de multiplets se trouvant à $\pm J$ ou $\pm J/2$ Hertz du signal central. C'est pour cela qu'on emploie une alimentation stabilisée, suivie d'une source de courant, afin de créer, au moyen d'une bobine quadruple dont l'axe est parallèle à la direction du champ magnétique terrestre, un champ d'appoint que l'on peut fixer à différentes valeurs selon les besoins. Ce champ est rendu le plus homogène possible au moyen d'un pont basé sur les calculs et les réalisations de A. Csaki (82). Enfin pour traverser la résonance, il est nécessaire d'avoir un champ continuellement et lente-

ment variable. Celà est obtenu au moyen d'un générateur de triangles suivi d'une source de courant débitant dans une bobine quadruple dont l'axe est parallèle à la direction du champ terrestre. Les sources de courant ont pour seul but de débiter un courant constant indépendant des variations de résistance de la charge, dues par exemple au changements de température dans la tête de mesure. Celli-ci est d'ailleurs thermostatée.

Chaîne de réception: Le solénoïde de réception a un diamètre intérieur de 17 cm et un volume utile de 6 litres. Il est accordé à 1957 Hz au moyen de condensateurs ayant un coefficient de température négatif mais dont la valeur absolue est de l'ordre de grandeur du coefficient de température positif du fil de cuivre utilisé dans le bobinage. Ainsi le solénoïde de réception reste accordé même si la température de la tête de mesure change. Un condensateur variable permet un réglage fin de l'accord. Le solénoïde est fait de $m = 1400$ tours de fil de cuivre. Sa résistance continue R est de 8,2 Ohms. Son coefficient de self-induction L est de 228 milli-Henrys. Son facteur de qualité Q à 20°C en atmosphère sèche est de 250. Entre chaque couche de fil est disposée une feuille de matière plastique destinée à réduire la capacité répartie. La bobine réceptrice accordée est une source de bruit dû à l'agitation des charges dans les conducteurs. Elle est équivalente à une source de tension e_B telle que (83):

$$e_B^2 = 4KT R' \Delta V'$$

$$\text{avec } R' = Q^2 R \quad \text{et} \quad \Delta V' = \frac{\pi \Delta V}{2} = \frac{\pi V}{2Q}$$

ΔV est la largeur de la courbe de réponse mesurée à 0,707 de sa hauteur. Dans notre cas, la tension de bruit est de 0,4 micro-Volt.

$$\overline{e_B} = 0,4 \mu V$$

Au passage par la résonance, l'aimantation transversale totale de l'échantillon de volume V , est

$$\vec{M}_t = V \chi_t \vec{H}_1 = V \vec{J}_t, \quad \chi_t = \chi' - i \chi'' \quad (34)$$

L'induction magnétique transversale est alors égale à

$$\vec{B}_t = \mu_0 (\vec{H}_1 + \vec{J}_t) = \mu_0 \vec{H}_1 (1 + \chi_t) = \mu_0 H_1 (1 + \chi' - i \chi'') \quad (35)$$

Si l'on choisit $H_1 = \frac{1}{\sqrt{\gamma^2 T_1 T_2}}$, χ'' prend sa valeur maximale

$$\chi''_M = \frac{\chi_0 \omega_0 T_2}{4}$$

et l'aimantation transversale dans le référentiel tournant a une composante

$$\tilde{M}_{yM} = -\frac{V \chi_0 \omega_0}{2 \gamma_I} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} [\text{UEM}], \quad \tilde{M}_{yM} = -\frac{V \chi_0 \omega_0}{2 \gamma_I \mu_0} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} [\text{A.m}^2] \quad (36)$$

Toute variation dM_y d'aimantation provoque donc une variation dB_y d'induction. D'après (34) et (35),

$$dB_y = \frac{\mu_0}{V} dM_y$$

La variation de flux dans le solénoïde de réception vaut:

$$d\phi_y = -m S dB_y \quad \text{et plus exactement, } d\phi_y = -m S \eta' dB_y$$

η' , appelé facteur de remplissage, exprime en fait le couplage électro-magnétique existant entre les spins et la bobine. La tension induite dans cette dernière

$$e = -\frac{d\phi_y}{dt} = \eta' m S \mu_0 \omega (M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t) \cdot \frac{1}{V}$$

fournit à ses bornes une tension de signal

$$e_s = Qe = \eta' m S \mu_0 \omega Q (\tilde{M}_x \cos \omega t - \tilde{M}_y \sin \omega t) \cdot \frac{1}{V}$$

Dans le cas d'un signal d'absorption pure,

$$e_s = -\eta' m S \mu_0 \omega Q \frac{\tilde{M}_y}{V} \sin \omega t = -E_s \sin \omega t$$

La tension maximale du signal d'absorption est, par conséquent, d'après (36)

$$E_{SM} = \frac{\eta' m S \omega^2 Q \chi_0}{2 \gamma_I} \cdot \sqrt{\frac{T_2'}{T_1}} \quad \text{Volt}$$

A 20°C, la loi de Curie permet de calculer χ_0 (33). Dans le cas du proton libre de l'eau

$$\gamma_I = 2,673 \cdot 10^8$$

$$\omega = 12,29 \cdot 10^3$$

$$\sqrt{\frac{T_2'}{T_1}} = 0,965$$

Avec le solénoïde utilisé, $\eta' = 0,7$ la surface moyenne d'une spire $S = 53 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. On trouve $E_{SM} = 14,186 \text{ micro-Volts}$. Le rapport signal sur bruit optimal est, par conséquent, égal à

$$\frac{E_{SM}}{e_B} = 34,6$$

En fait le bruit capté et les variations brusques du champ terrestre font que le rapport signal sur bruit mesuré peut être estimé égal à 30 au mieux.

Le préamplificateur, baptisé "multi-fet", comprend à l'entrée plusieurs transistors à effet de champ et à faible bruit en parallèle, ce qui permet d'obtenir une résistance d'entrée de plusieurs mégohms et un bruit thermique réduit. Théoriquement, le rapport signal sur bruit thermique est multiplié par $\sqrt{t}$ si t est le nombre de transistors en parallèle.

Afin d'augmenter encore le rapport signal sur bruit, on réinjecte, dans une bobine située près du solénoïde de réception une tension en phase avec la tension d'entrée du préamplificateur. Selon la position de la bobine on peut ainsi choisir un facteur de qualité Q entre 250 et 1000. Un facteur Q élevé permet l'obtention d'un rapport-signal sur bruit meilleur (puisque proportionnel à $\sqrt{Q}$), mais il faut bien se rendre compte que la finesse de l'accord qui en découle rend la bobine plus sensible aux variations de température. Il faut donc trouver une valeur du facteur de qualité optimale.

Le signal est ensuite acheminé par câble coaxial souterrain à un amplificateur sélectif. Le gain total de la chaîne amplificatrice peut varier de 500 à 15'000.

Un détecteur synchrone suivi d'un intégrateur termine le traitement de l'information. Un premier transistor "chopper" reçoit le signal direct. Un second reçoit le même signal déphasé de $\pi/2$. La tension carrée de référence, issue de l'oscillateur à quartz, a son angle de phase réglé par deux bascules et sa plage de variation va de 10° à 320° . Le réglage de cet angle permet l'obtention d'un signal de dispersion pure, d'absorption pure ou d'un mélange des deux (32)(33). La bande passante du détecteur et de son intégrateur étant de 0,1 Hz, on améliore par ce montage le rapport signal sur bruit. Ce rapport $S/B = 30$ aux bornes du solénoïde donne à l'enregistrement un rapport $(S/B)'$.

$$\left(\frac{S}{B}\right)' = \left(\frac{S}{B}\right) \sqrt{\frac{\Delta V}{\Delta V'}} = \left(\frac{S}{B}\right) \sqrt{\frac{V}{Q \Delta V'}} = 270$$

A la sortie de l'intégrateur, le signal peut être enregistré ou envoyé dans un additionneur de spectres afin d'empiler plusieurs passages. Dans ce cas si le nombre de passages est p , le rapport signal sur bruit final est théoriquement

$$\left(\frac{S}{B}\right)'' = \sqrt{p} \cdot \left(\frac{S}{B}\right)' = 270 \sqrt{p}$$

Sur les pages suivantes, la figure no. 7 représente le schéma général de l'appareil et les figures nos. 8, 9 et 10 contiennent les principaux montages qu'il comprend.

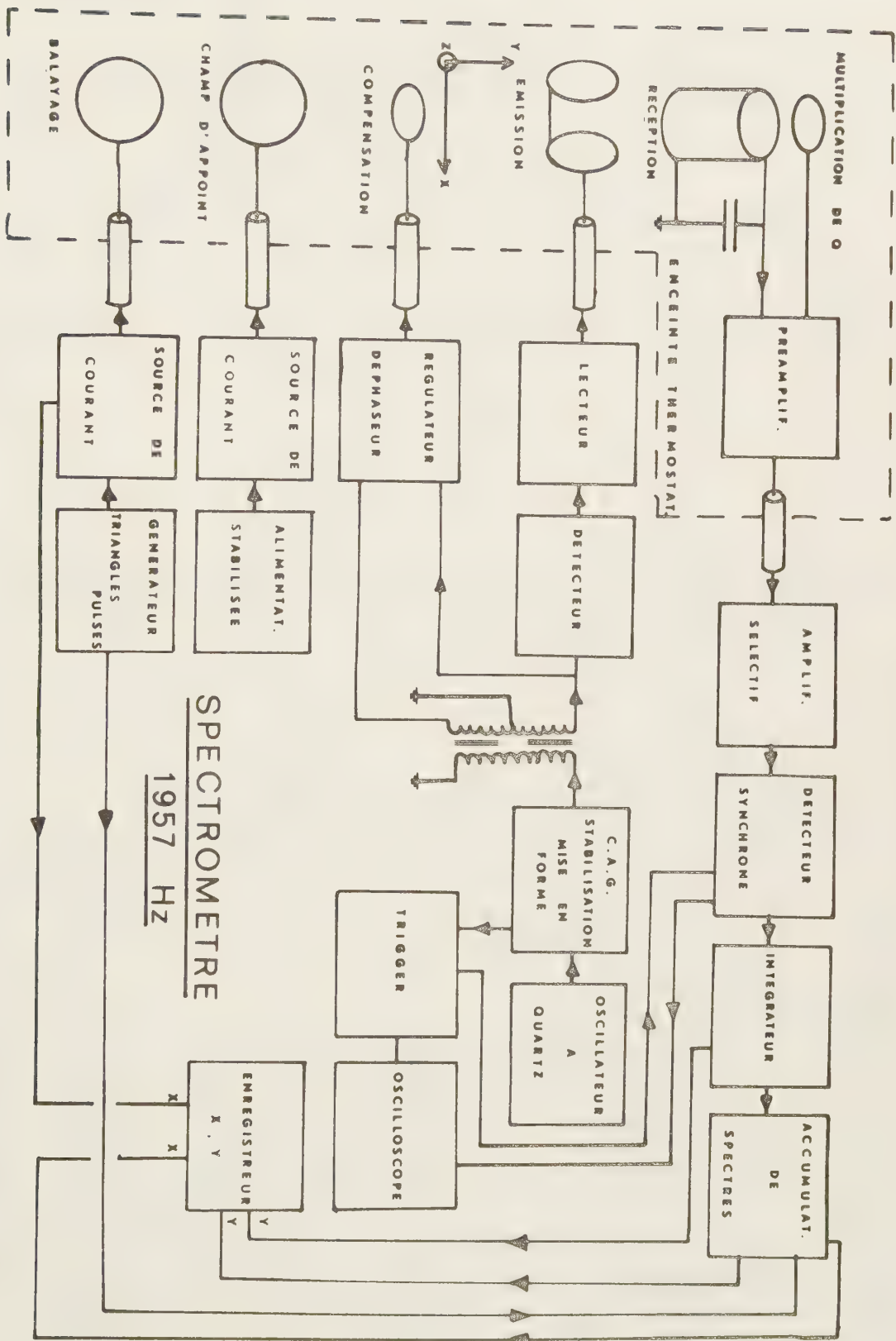
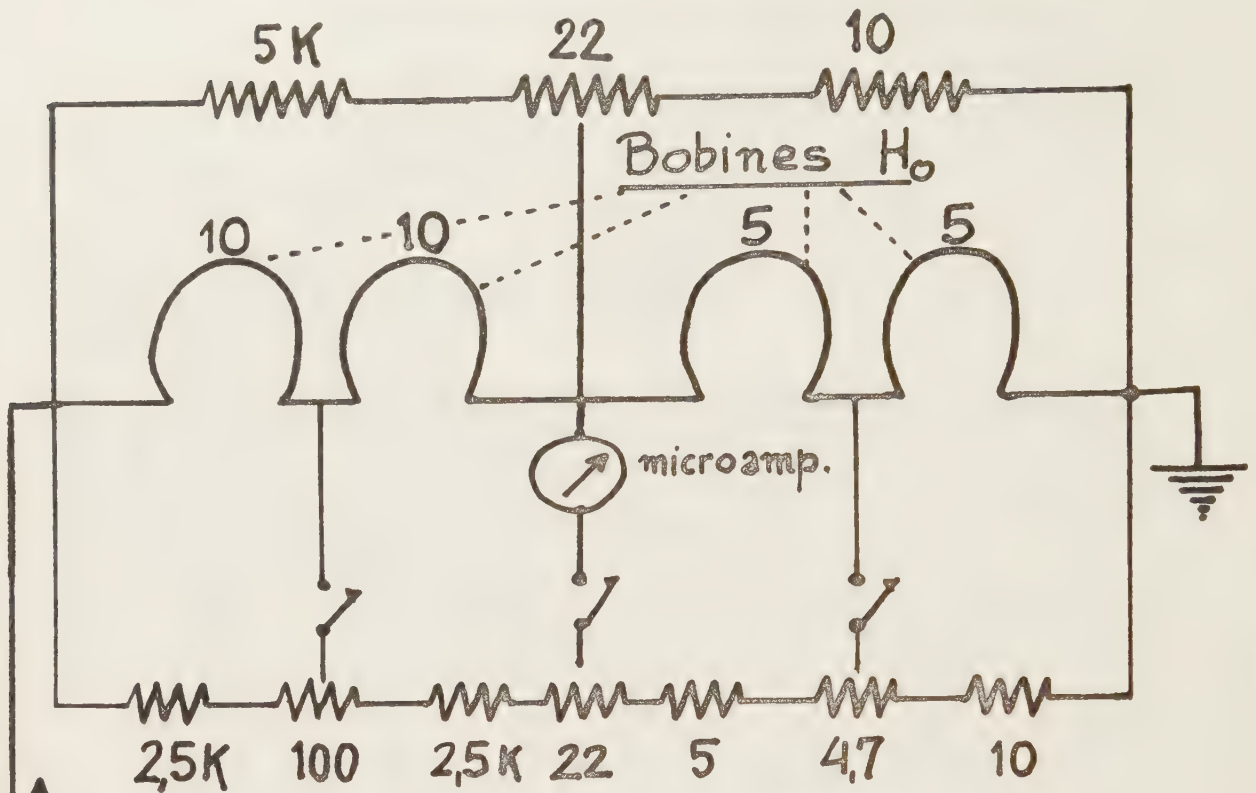
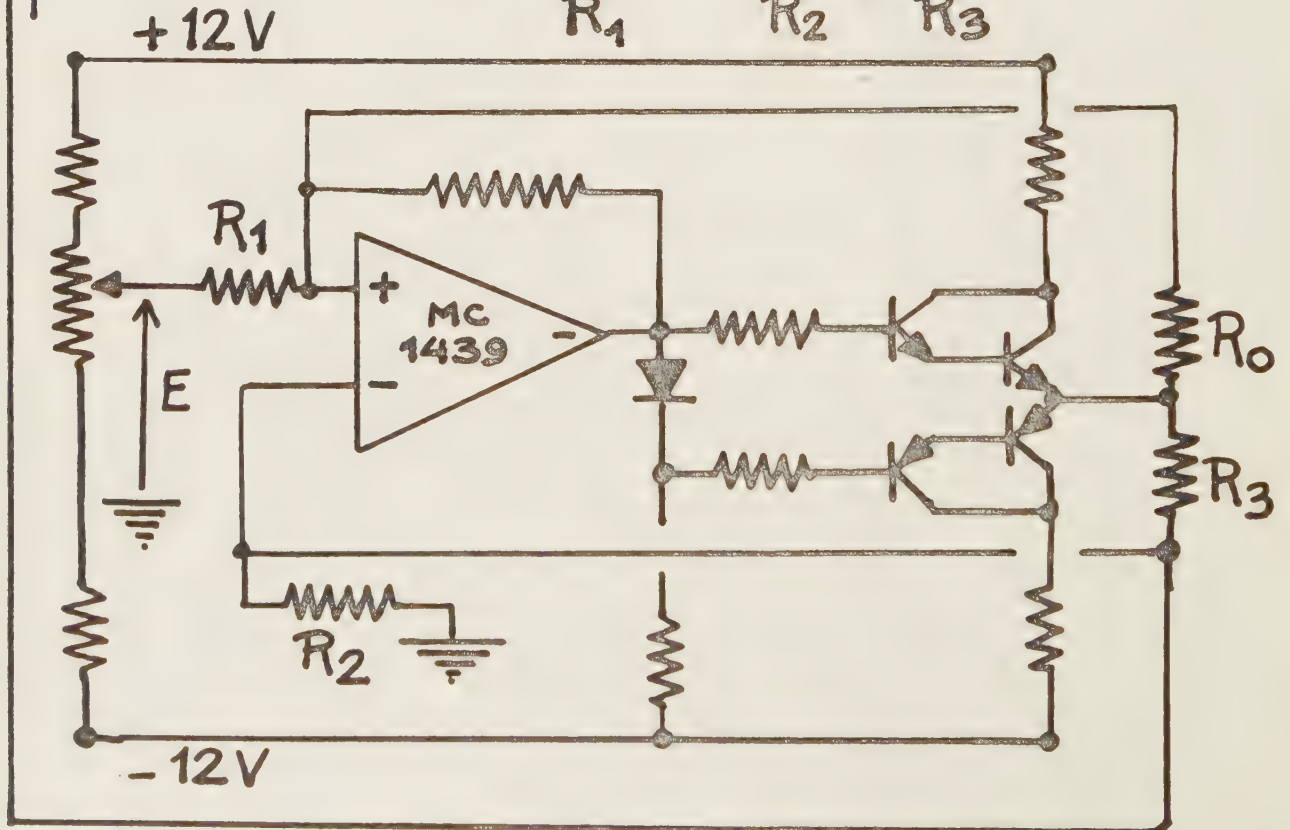


Figure no. 7

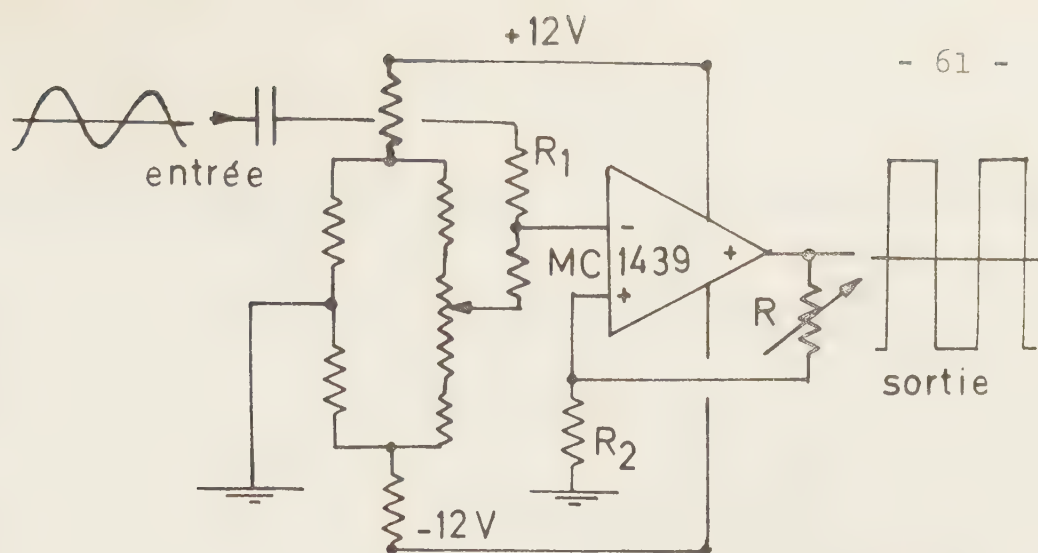
REGLAGE D' HOMOGENIEE - Résistances en Ohms



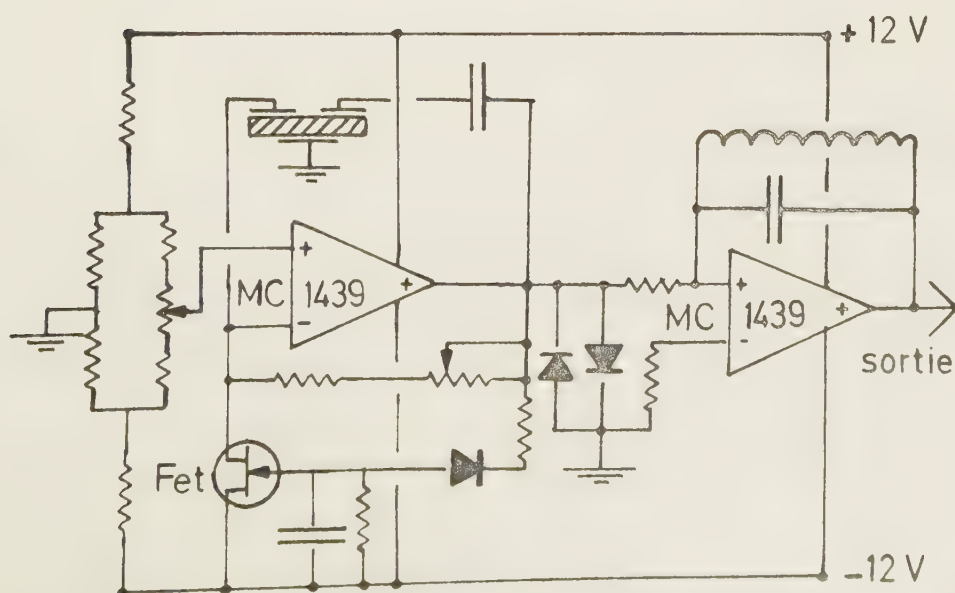
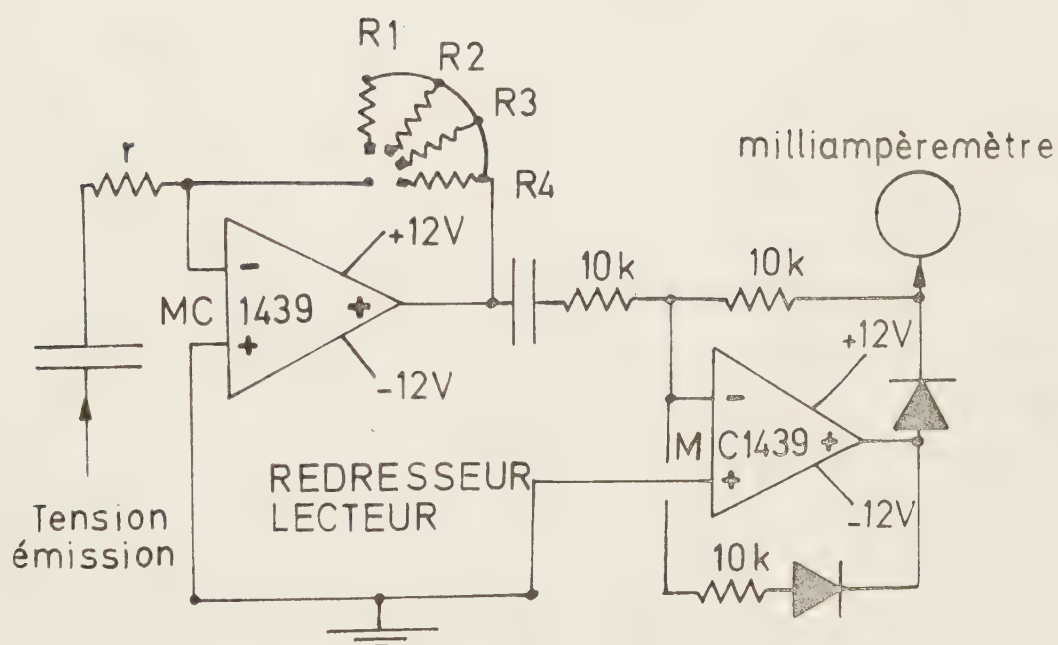
$$I = - \frac{E}{R_1} , \quad \frac{R_1}{R_2} = \frac{R_0}{R_3}$$



CHAMP CONSTANT - SOURCE DE COURANT



TRIGGER A FAIBLE HYSTERESE



Oscillateur à quartz à tension stabilisée

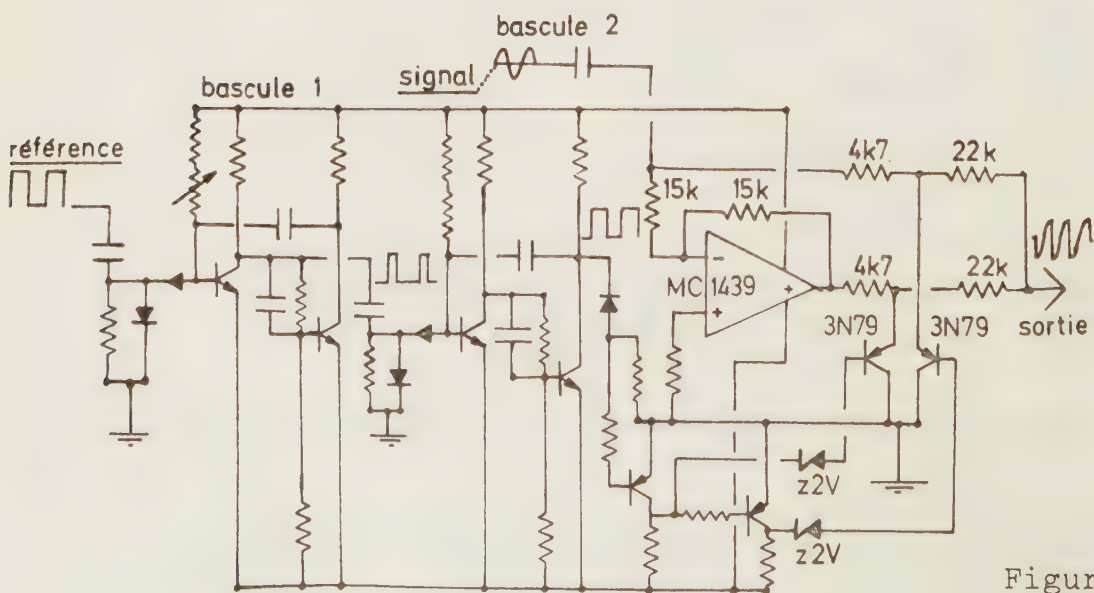
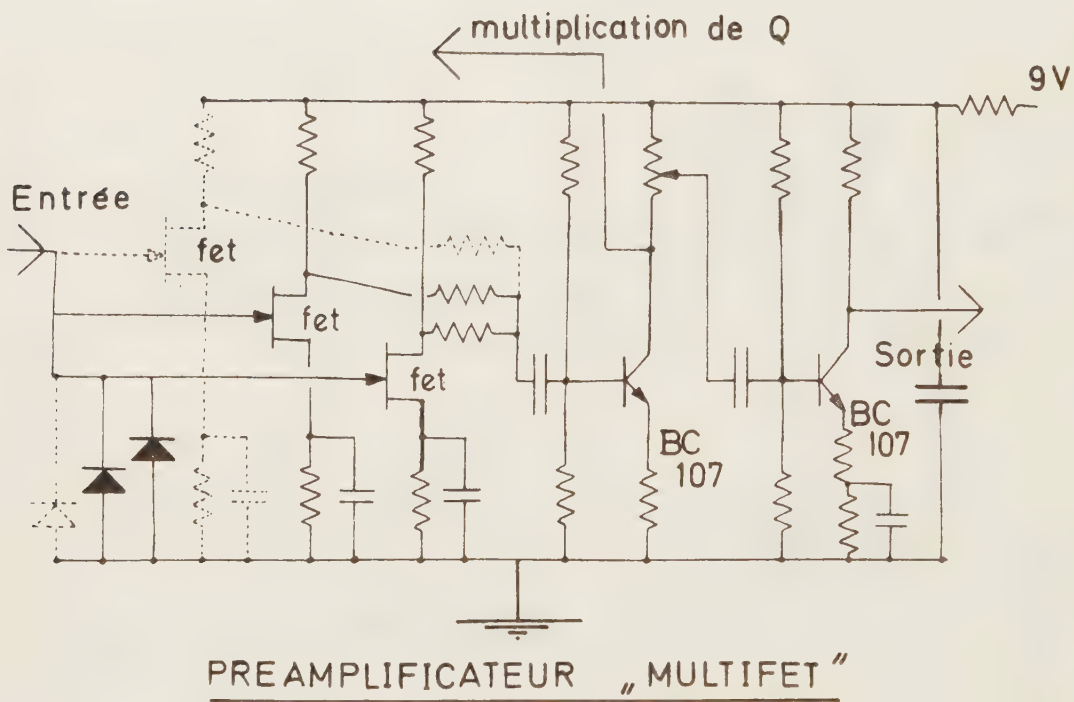
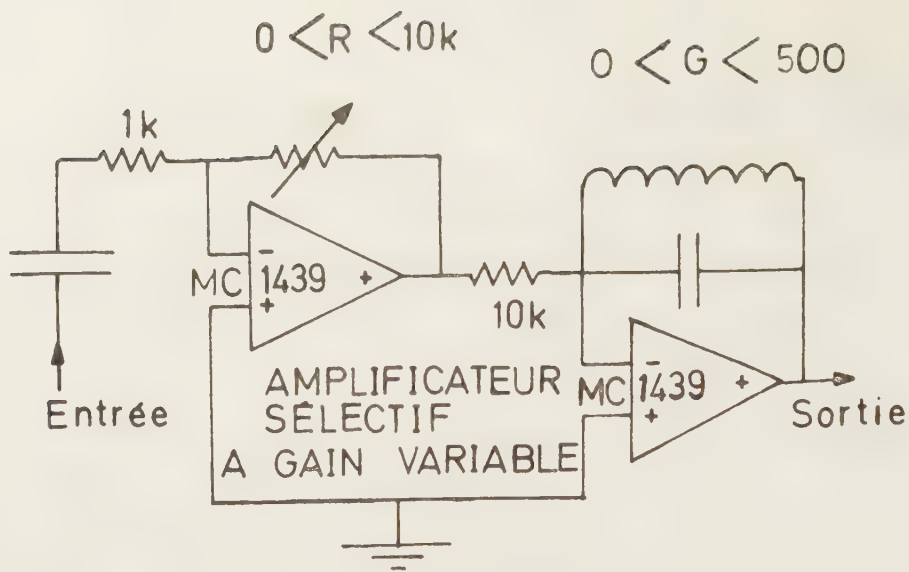


Figure no. 10

B. METHODE DE MESURE II

Elle emploie le même spectromètre que celui de la méthode I et utilise, en outre, le phénomène de polarisation dynamique sur des échantillons de 500 cm^3 , placés au centre du solénoïde de réception.

Ces échantillons sont soumis à un champ magnétique sinusoïdal haute fréquence (entre 60 et 75 MHz), d'amplitude suffisante pour saturer les raies électroniques. Une chaîne d'émission haute fréquence de puissance est donc nécessaire. Cette chaîne, représentée sur la figure no. 11, comporte un oscillateur stable suivi d'un amplificateur sélectif. La tension d'émission traverse un câble coaxial 50 Ohms de 60 mètres et puis un mesureur de taux d'onde stationnaire atteint une spire de Cuivre argenté située dans la tête de mesure. La spire est couplée à une bobine formée de trois tours de fil de Cuivre argenté entourant l'échantillon, et accordée au moyen d'un condensateur variable à faible capacité résiduelle. Par suite des pertes, la puissance haute fréquence au niveau de l'échantillon représente 50 % de la puissance de sortie de l'amplificateur. Cette puissance est maximale lorsque le taux d'onde stationnaire vaut 1. Un taux de 1,1 est couramment obtenu. Le réglage de la tension de l'alimentation de l'amplificateur permet de faire varier la puissance émise. Afin d'éliminer la haute fréquence de la chaîne d'émission et de réception du spectromètre R.M.N., des filtres, schématisés également figure no. 11, fournissent 70 dB de réjection entre 50 et 75 MHz. Il suffit d'en placer quelques uns aux endroits adéquats.

La pureté de la tension haute fréquence délivrée par l'oscillateur et le facteur de qualité élevé du système d'émission font que l'excitation de la transition π_3 se fait sans excitation parasite de la transition π_1 . C'est la saturation de la transition π_3 qui provoque un élargissement de la raie ν_3 et fait que l'aile de ν_1 perturbe quelque peu ν_3 . Il existe une puissance haute fréquence optimale assez forte pour qu'on s'approche de la saturation de la raie

ν_{r3} , mais pas trop forte pour que l'effet d'élargissement ne cause une chute de la polarisation dynamique nucléaire. La largeur de la raie ν_{r3} grandit de la formaldéhyde au pentane en passant par l'eau, le méthanol, l'éthylène glycol, l'éthanol, le dimétoxyéthane, le benzène, le cyclohexane, l'acétone, l'heptane et l'hexane.

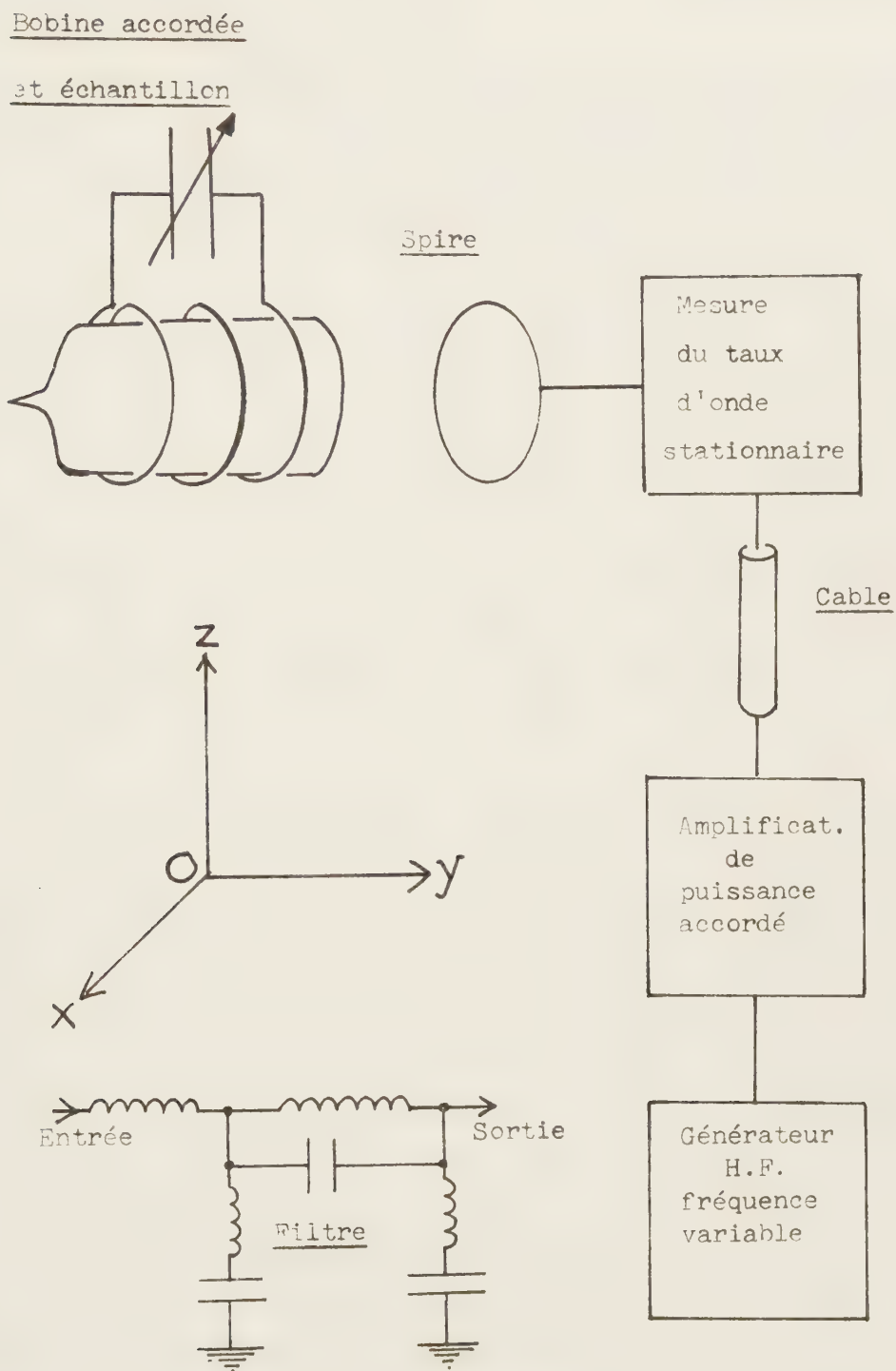


Figure no. 11

C. METHODE DE MESURE III

Cette méthode emploie un spectromètre à précession libre utilisant un champ magnétique polarisant de 100 Oersteds et le champ magnétique terrestre, perpendiculaire au premier, comme champ de lecture. Les échantillons ont un volume de 500 cm^3 .

L'appareil, mis au point par MM M. Merck et B. Borcard, comprend un solénoïde de polarisation et de réception. Une horloge électronique permet, dans un premier temps, d'envoyer dans la bobine un courant continu destiné à créer le champ polarisant et, dans un second temps, de brancher aux bornes de la même bobine un condensateur d'accord et une chaîne d'amplification. La bobine accordée a un facteur de qualité Q de 300 à 1965 Hz. La coupure du courant se fait en deux temps afin d'éviter les surtensions. La chaîne d'amplification comprend un préamplificateur à faible bruit et un amplificateur sélectif, l'accord de cet amplificateur étant couplé à celui de la bobine. Le gain total est de 10'000 en moyenne. Un détecteur synchrone piloté par la fréquence centrale ν_0 du proton libre (1965 Hz) effectue une conversion du signal. Celui-ci contient, outre ν_0 , les fréquences des raies de multiplets ν_b, ν_h . A la sortie du détecteur, le signal est à la fréquence $\nu_0 - \nu_{b,h} = \nu_L$ qui est de l'ordre de $J/2$ ou J . ν_L est indépendant des fluctuations possibles du champ magnétique terrestre. On peut enregistrer le signal et empiler dans un additionneur de spectres plusieurs signaux. Pour faire un spectromètre de cet appareil, déjà décrit dans la référence (12) et représenté sur la figure no. 12, il faut effectuer la transformation de Fourier du signal contenu dans l'additionneur (84)(figure no. 13). On désire en effet obtenir la répartition $g(\nu)$ du signal $s(t)$. Théoriquement $s(t)$ contient toute une série de fréquences et s'écrit:

$$s(t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin 2\pi n \nu t + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos 2\pi n \nu t$$

On se contente de connaître les composantes a_1 et b_1 correspondant à la fréquence ν . ν varie pas à pas, de fraction de Hz en fraction de Hz, et chaque fois on mesure les composantes a_1 et b_1 correspondantes. Pour cela, chaque échelon de la tension de balayage en escalier de l'additionneur de spectres est converti en la fréquence qui lui correspond. Cette fréquence pilote deux détecteurs synchrones, déphasés de $\frac{\pi}{2}$ et qui, attaqués par le signal de l'additionneur, fournissent a_1 (composante en $\sin 2\pi\nu t$) et b_1 (composante en $\cos 2\pi\nu t$). Il suffit ensuite d'élever au carré a_1 et b_1 et, pour améliorer le rapport signal sur bruit, d'additionner électroniquement a_1^2 et b_1^2 . Un montage à diodes délivre enfin $(a_1^2 + b_1^2)^{1/2}$ représentant l'intensité du signal à la fréquence ν . Un enregistreur XY trace enfin, point par point, le spectre du multiplet. Ce dernier se présente en général comme formé de deux groupes de raies centrés sur les fréquences ν_b et ν_h , séparées de J , $2J$, etc., selon les cas.

Dans les méthodes de mesures I et II, c'est la fréquence de résonance que l'on impose et le champ que l'on fait varier afin d'observer les différentes raies. La mesure des différents champs de résonance ou la lecture directe des écarts entre raies, ou entre les raies du spectre et la raie du proton libre, permet d'exprimer ces écarts en Hertz et d'en déduire les valeurs des différentes constantes d'interaction spin-spin J . Dans le cas le plus simple, celui du spectre AX, on observe deux raies X protoniques situées de part et d'autre de la raie du proton libre. On appelle la raie la plus élevée en fréquence ν_h^i (visible dans un champ H_0^i) et la raie la moins élevée en fréquence ν_b^s (visible dans un champ H_0^s). Dans la méthode III, le champ de lecture est le champ magnétique terrestre H_0 et l'analyse de Fourier fournit directement les fréquences des raies du spectre dans ce champ. On peut ainsi mesurer directement les écarts des raies par rapport à la fréquence du proton libre dans H_0 . De ces écarts, on déduit les différentes constantes d'interaction spin-spin J .

Ces constatations sont résumées dans la figure no. 14.

Le calcul du spectre AX pour les trois champs magnétiques H_0 , H_0^i et H_0^s , confirmé par les mesures fournies par les différentes méthodes, montre que les écarts observés quant aux positions des raies (par exemple $\nu_h^s - \nu_o^s$ et $\nu_h^i - \nu_o^i$) ne diffèrent que de quelques dixièmes de Hz.

Les écarts $\nu_o - \nu_o^i$, $\nu_o^i - \nu_b^i$ et $\nu_h^i - \nu_b^i$ sont plus grands que les écarts $\nu_o^s - \nu_o$, $\nu_h^s - \nu_o^s$ et $\nu_h^s - \nu_b^s$. Les écarts sont plus importants en champ faible qu'en champ fort.

Dans le cas AX, l'écart $\nu_h^i - \nu_o^i$ donné par la théorie s'écrit:

$$\delta_1^i = -\frac{\gamma_A + \gamma_X}{2} H_0^i + \frac{J}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\gamma_X - \gamma_A)^2 H_0^{i2} + J^2}$$

Dans un champ H_0 différent, cet écart serait:

$$\delta_1 = -\frac{\gamma_A + \gamma_X}{2} H_0 + \frac{J}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{(\gamma_X - \gamma_A)^2 H_0^2 + J^2}$$

Si H_0 varie de dH_0 , δ_1 varie de $d\delta_1$ tel que

$$\frac{d\delta_1}{dH_0} = \frac{\gamma_A - \gamma_X}{2} \cdot \left[\frac{1}{1 + \frac{J^2}{(\gamma_A - \gamma_X)^2 H_0^2}} - 1 \right]$$

Dans le champ terrestre, $H_0 = 0,4620$ oersteds et, si $J = 200$ Hz,

$$\frac{d\delta_1}{dH_0} = -14,34 \quad \text{ce qui, pour } dH_0 = \pm 25 \text{ mOe donne } d\delta_1 = \mp 0,3 \text{ Hz}$$

On trouve donc en passage lent,

$$\nu_o - \nu_o^i = \nu_h - \nu_o + 0,3 \text{ Hz} \quad (H_o^i < H_o)$$

$$\nu_o^s - \nu_o = \nu_o - \nu_b - 0,3 \text{ Hz} \quad (H_o^s > H_o)$$

Dans les spectres plus complexes, les variations des écarts sont, pour toutes les transitions, du même ordre de grandeur que celles que l'on vient de calculer.

Sur les pages suivantes, la figure no. 12 représente le schéma général de l'appareil de précession libre, la figure no. 13 le schéma de la transformation de Fourier, les figures nos. 15 et 16 quelques montages du premier appareil.

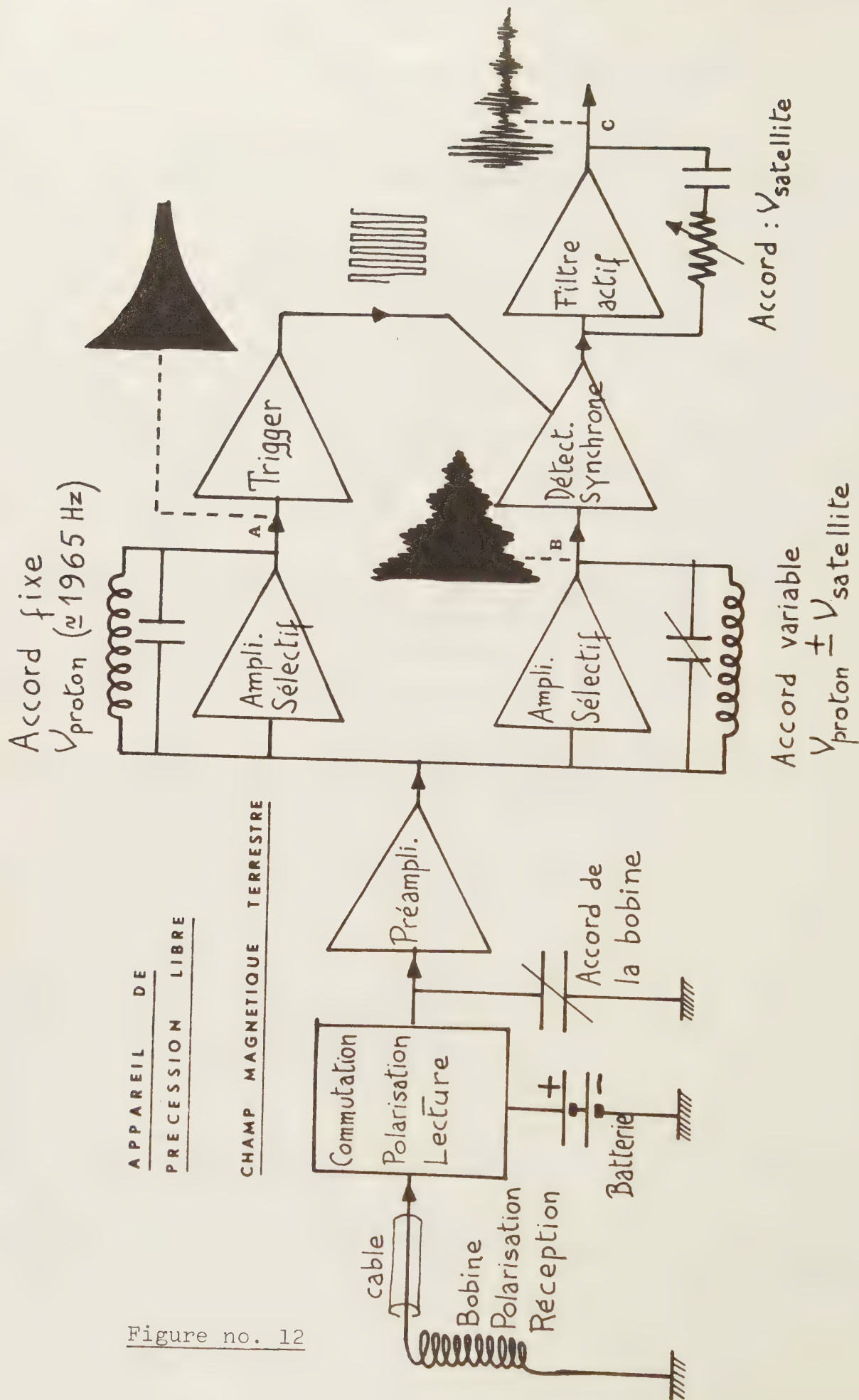


Figure no. 12

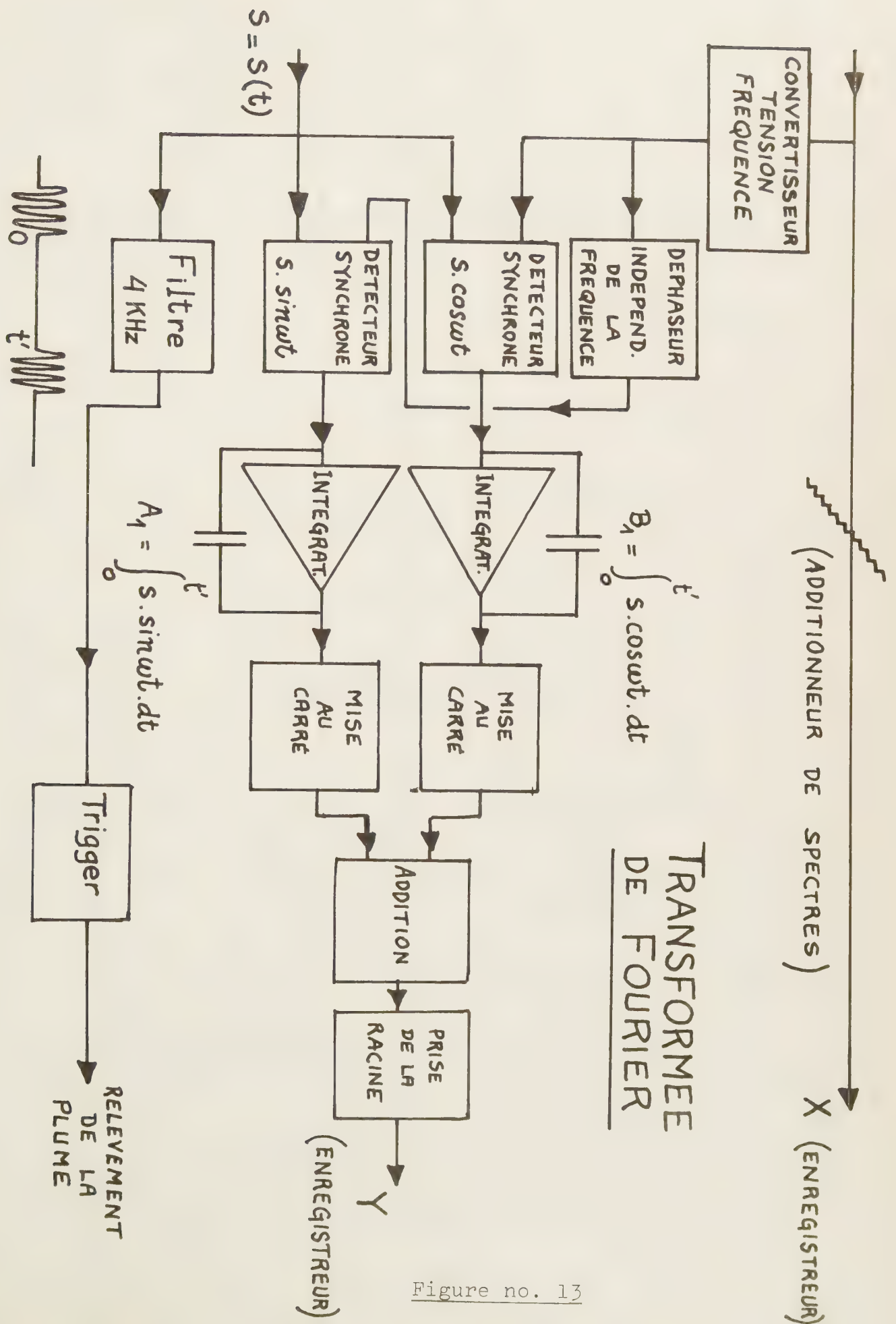


Figure no. 13

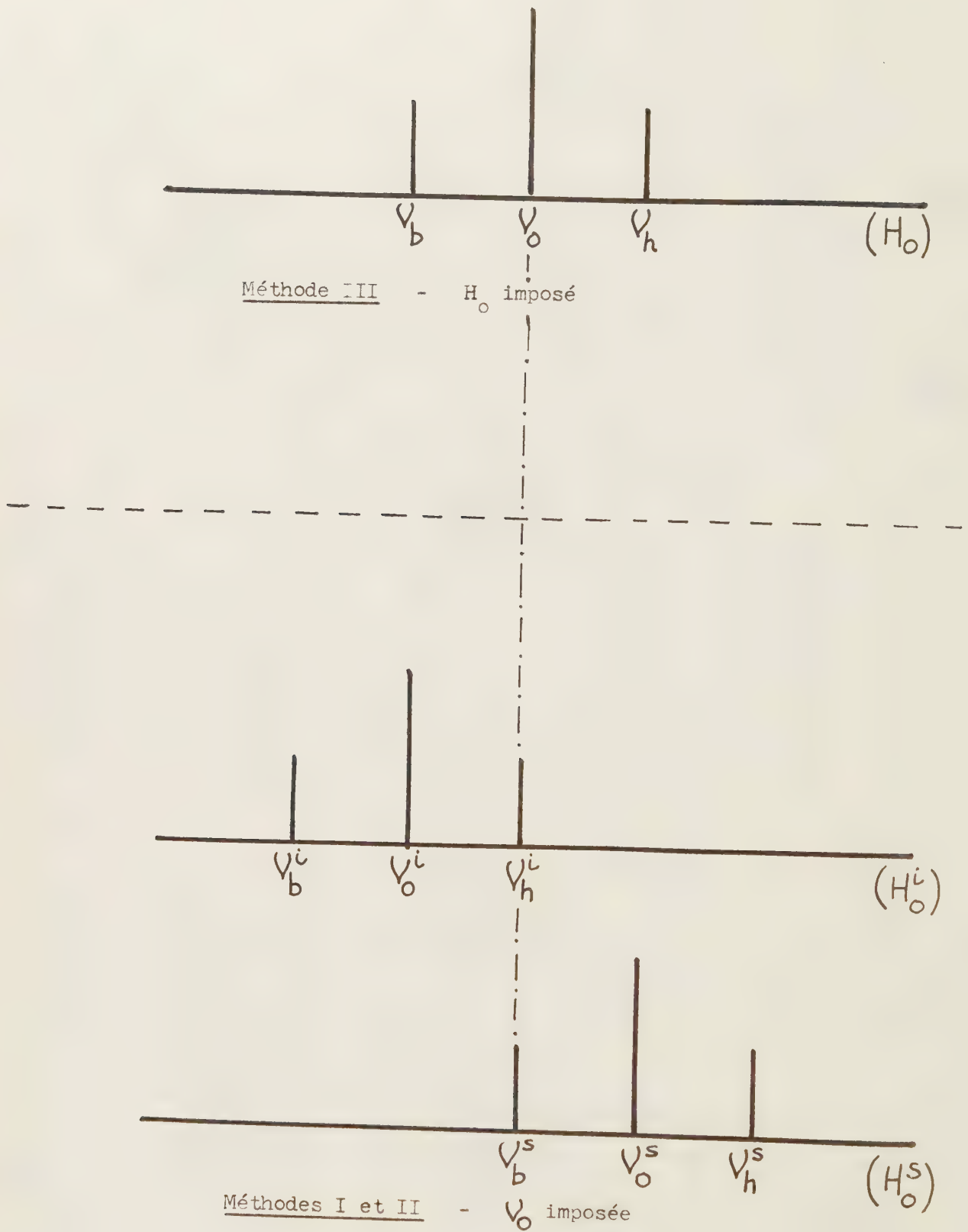


Figure no. 14

t_1 = temps de lecture
 t_p = temps de polarisation
 t_a = temps d'amortissement
 t_o = temps d'ouverture du préamplif.

BASE DE TEMPS - COMMUTATION
COMMANDE PROGRESSIVE DE L'AMPLIF. (C.P.A.)
Relais R11 et R12

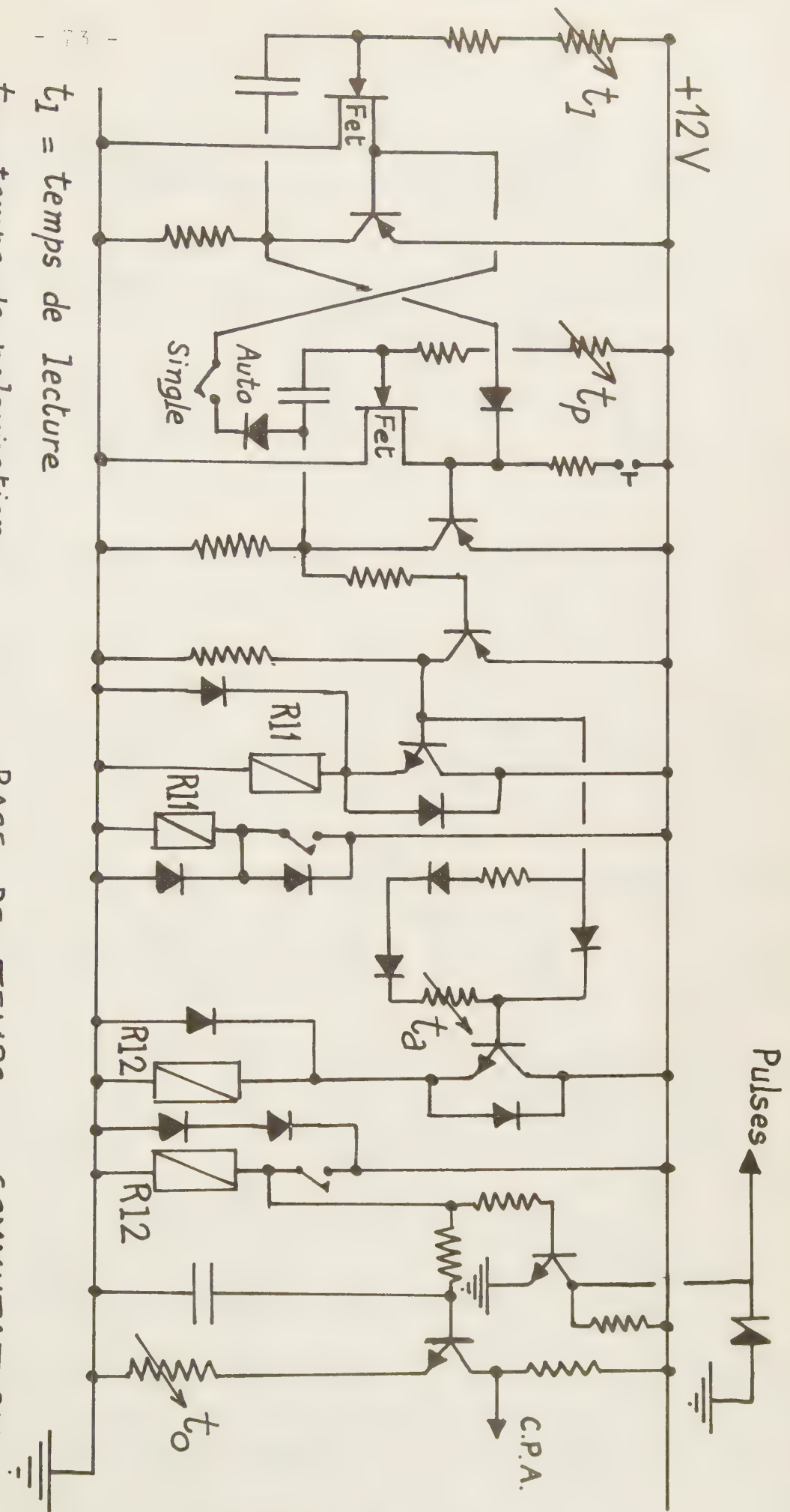
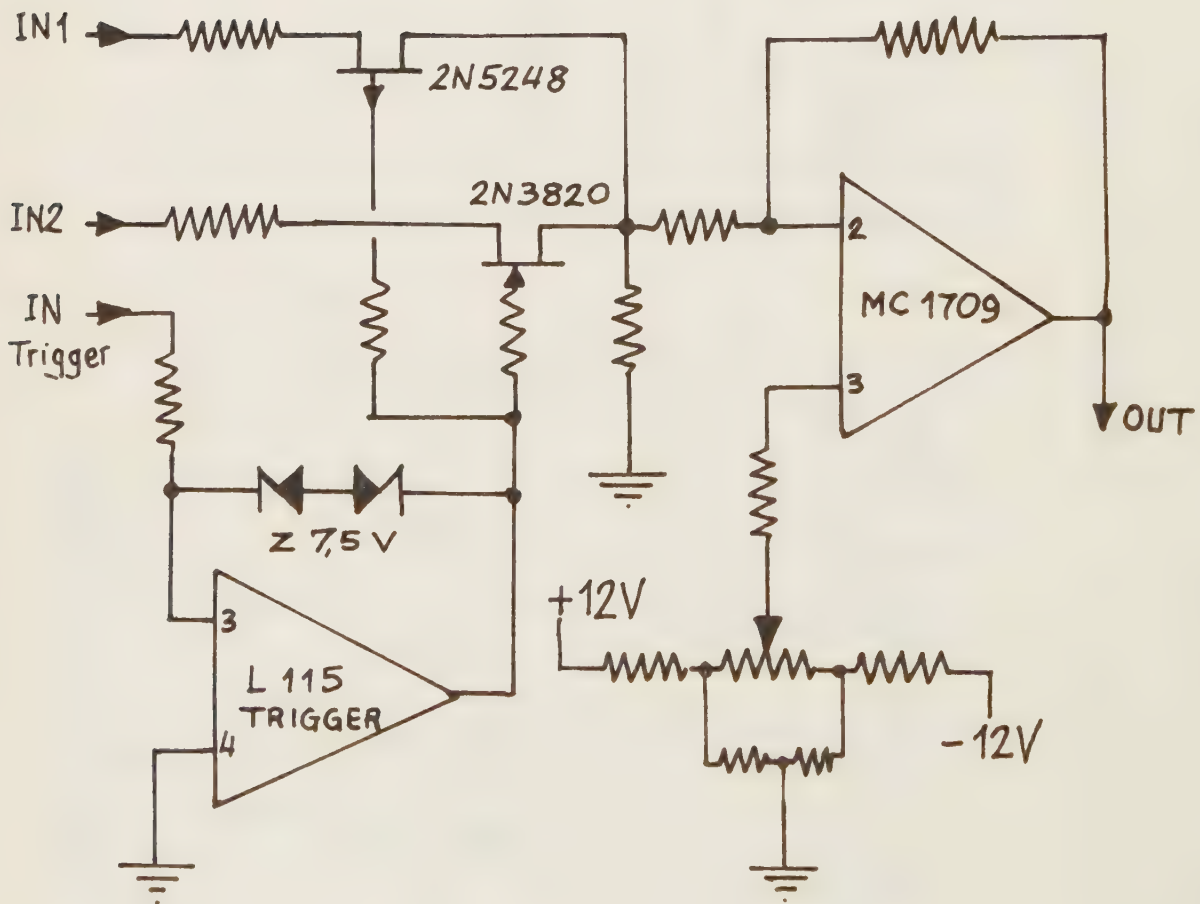
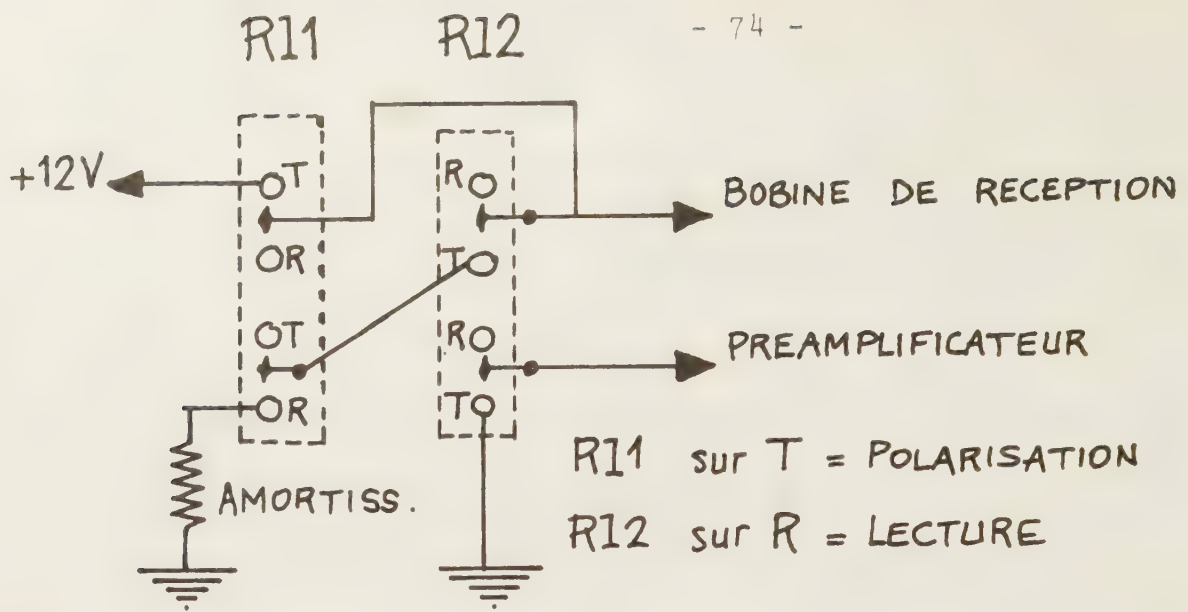


Figure no. 15



DETECTEUR SYNCHRONE

D. MESURE DE LA CONSTANCE DE RELAXATION SPIN-RESEAU T_1 PAR PRE-
CESSION LIBRE - EVALUATION DU FACTEUR DE FUITE f

Il est possible, dans la méthode III (cf. V. C.), de faire varier le temps de polarisation t_p de quelques fractions de seconde à plusieurs secondes. Entre l'instant initial et t_p , l'aimantation de l'échantillon suit la loi

$$M_p(t_p) = M_o \left(1 - e^{-\frac{t_p}{T_1}}\right)$$

M_o est l'aimantation atteinte en toute rigueur au bout d'un temps de polarisation infini. En enregistrant pour un nombre fini de t_p différents une série de signaux de précession, on peut déduire T_1 de l'enveloppe des amplitudes initiales des signaux. Il suffit donc d'effectuer une première série d'enregistrements avec le solvant pur pour mesurer la constante de relaxation T_1^o du solvant pur. Il suffit de répéter des mesures identiques pour mesurer la constante de relaxation T_1 du solvant contenant le radical. Le facteur de fuite se calcule par la formule (22) :

$$f = 1 - \frac{T_1}{T_1^o}$$

La difficulté de la mesure réside dans le fait qu'il faut déterminer la valeur limite M_o le plus précisément possible afin de réduire l'erreur sur f . Le tableau no. 4 contient les résultats obtenus avec différents solvants.

E. MESURE DU FACTEUR m DE POLARISATION DYNAMIQUE

Dans la chaîne d'amplification du spectromètre est inséré un étage fournissant un gain égal à 1 ou à 100, de façon à délivrer à l'intégrateur et à l'enregistreur, dont on a vérifié la linéarité, un

signal en l'absence de pompage électronique (gain 100) qui soit d'un ordre de grandeur comparable à celui du signal avec effet de polarisation dynamique (gain 1)(rapport de 8 à 20). On a vérifié que pour une même constante d'intégration, pour une même amplitude de champ radio-fréquence H_1 et pour une même vitesse de balayage, la largeur de raie nucléaire du solvant contenant le radical était identique, avec ou sans irradiation haute fréquence. Il suffit donc de faire le rapport entre la hauteur H du signal obtenu avec l'irradiation haute fréquence et la hauteur h du signal obtenu sans irradiation haute fréquence pour en déduire le facteur

$$m = \frac{\tilde{I}_z}{\tilde{I}_0} = \pm \left| \frac{H}{h} \right| \quad (37)$$

Le signe négatif du rapport m_z se voit sur la phase du signal de dispersion et sur le sens du signal d'absorption (figure no. 23).

VI. RESULTATS

=====

Les considérations précédentes ont servi des bases aux différentes mesures qui vont être maintenant présentées.

Ces mesures sont séparées en deux groupes. Une première partie comprend les résultats de polarisation dynamique, la seconde les résultats de spectrométrie. A l'intérieur de chaque partie, chaque mesure ou chaque série de mesures est présentée de façon identique par:

- a) un commentaire explicatif
- b) des figures se rapportant à la mesure
- c) un ou plusieurs tableaux groupant les résultats
- d) une éventuelle conclusion

A. POLARISATION DYNAMIQUE

1. Mesure de T_1^0 , T_1 et f

- a) Les facteurs multiplicatifs m_1 et m_3 sont données par les formules (30) et (32):

$$m_1 = 1 - \frac{f}{6} \cdot \beta'^2 \cdot \frac{V_{r1}}{V_S} \cdot \frac{|\gamma_S|}{\gamma_I}$$

$$m_3 = 1 - \frac{f}{6} (1 - \beta^2) \cdot \frac{V_{r3}}{V_S} \cdot \frac{|\gamma_S|}{\gamma_I}$$

Le premier paramètre à déterminer est donc le facteur de fuite $f = 1 - \frac{T_1}{T_1^0}$. Sa connaissance implique la mesure de la constante de relaxation spin-réseau du solvant étudié.

Deux flacons d'un même solvant sont désoxygénés et scellés selon la méthode IV.C.3.a). L'un contient le solvant pur, l'autre le solvant additionné de tanone. Du fait de la volatilité de certains solvants, le barbotage d'Argon a pour effet d'évaporer une partie du solvant. Ainsi la concentration radicalaire est au moins égale à 10^{-3} mole par litre (M/1000) et au plus égale à $1,25 \cdot 10^{-3}$ mole par litre (M/800). Les mesures de la constante de relaxation spin-réseau T_1^O du solvant pur et de la constante T_1 du solvant, additionné de tanone se font selon la méthode V.D. par enregistrement de signaux de précession libre. A partir de la connaissance de T_1^O et de T_1 , on calcule f par la formule (22). Toutes les mesures ont été effectuées à la température de $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

- b) Figures: Les figures nos. 17, 18, 19 et 20 contiennent les photographies d'oscillogrammes de mesures effectuées sur l'eau et le méthanol ainsi que les résultats des mesures de constantes de relaxation spin-réseau de ces deux liquides.
- c) Le tableau no. 3 contient les résultats des mesures T_1^O et de T_1 ainsi que de f dans différents composés hydrogénés liquides.
- d) Le méthylène bromide présente un fort facteur de fuite. Les sept autres liquides donnent une valeur moyenne du facteur de fuite égale à 0,64. L'éventail des valeurs trouvées (entre 0,57 et 0,836) peut s'expliquer par l'existence de couplage "électron-noyau" de valeur différente dans chaque solvant, par la concentration radicalaire qui n'est pas la même pour tous, par la formation éventuelle de complexes de solvation qui fait que le facteur de fuite dépend du taux de molécules de solvant collées en moyenne au radical, par la désoxygénation plus ou moins complète de chaque échantillon.

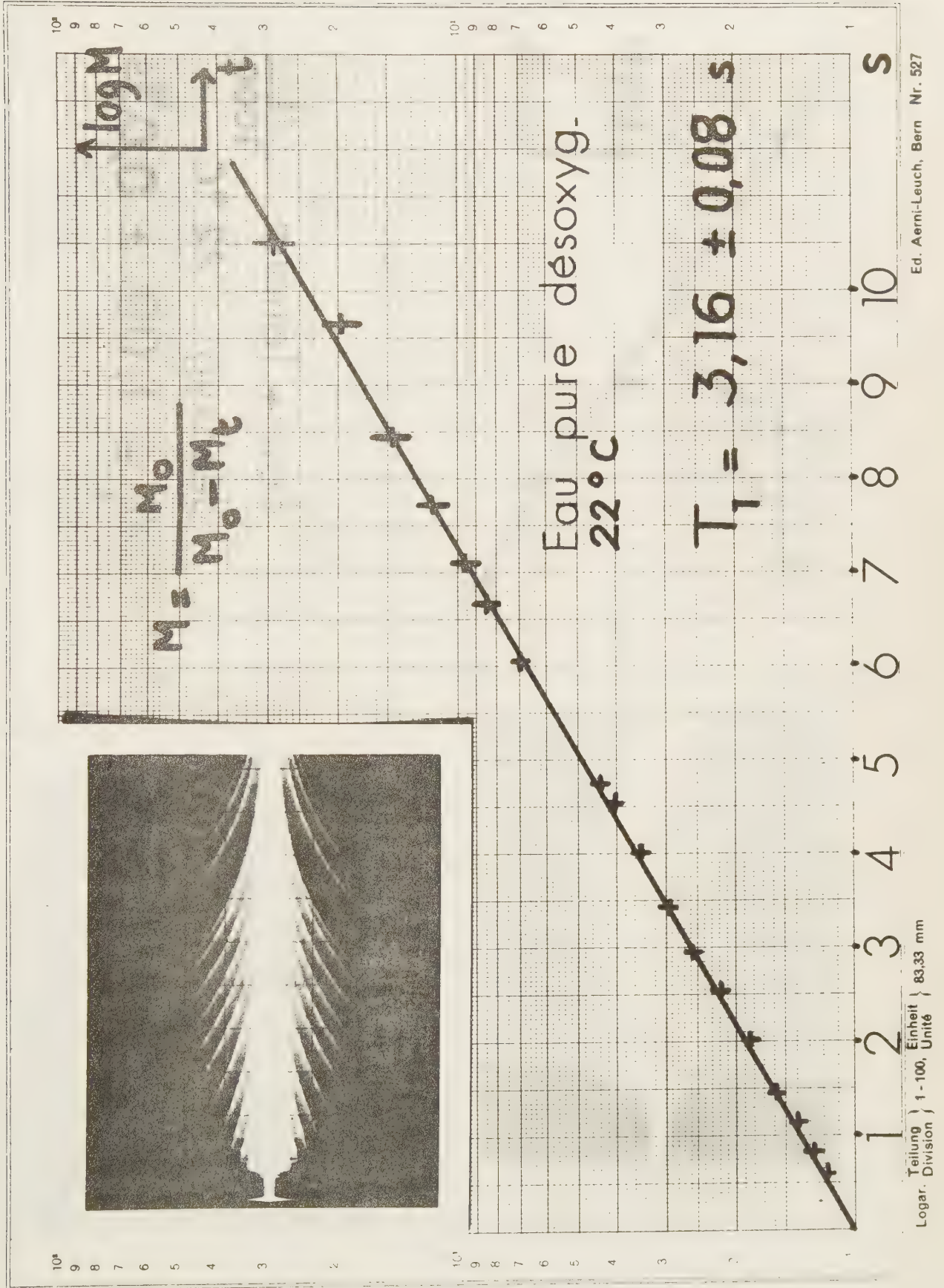


Figure no. 17

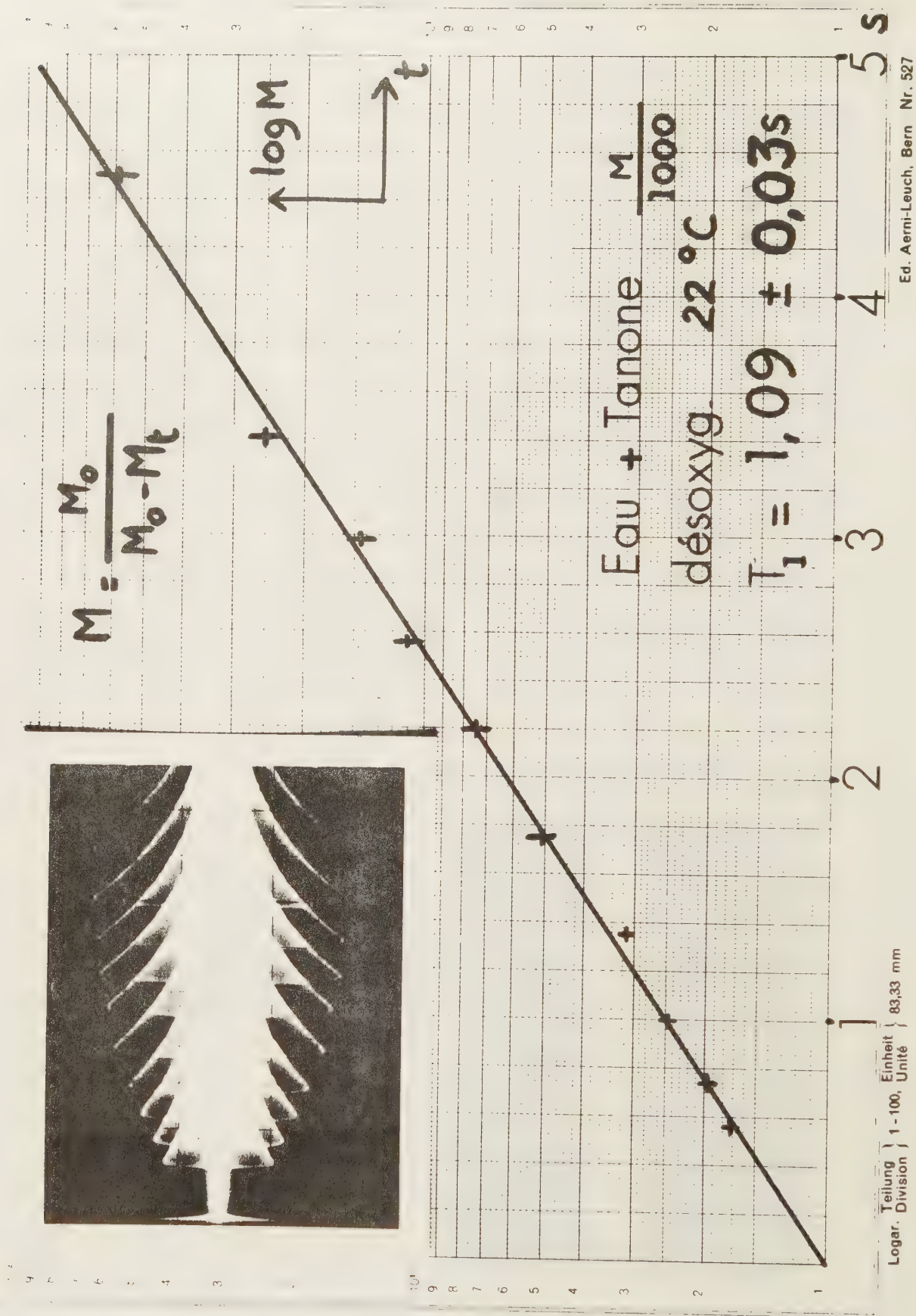


Figure no. 18

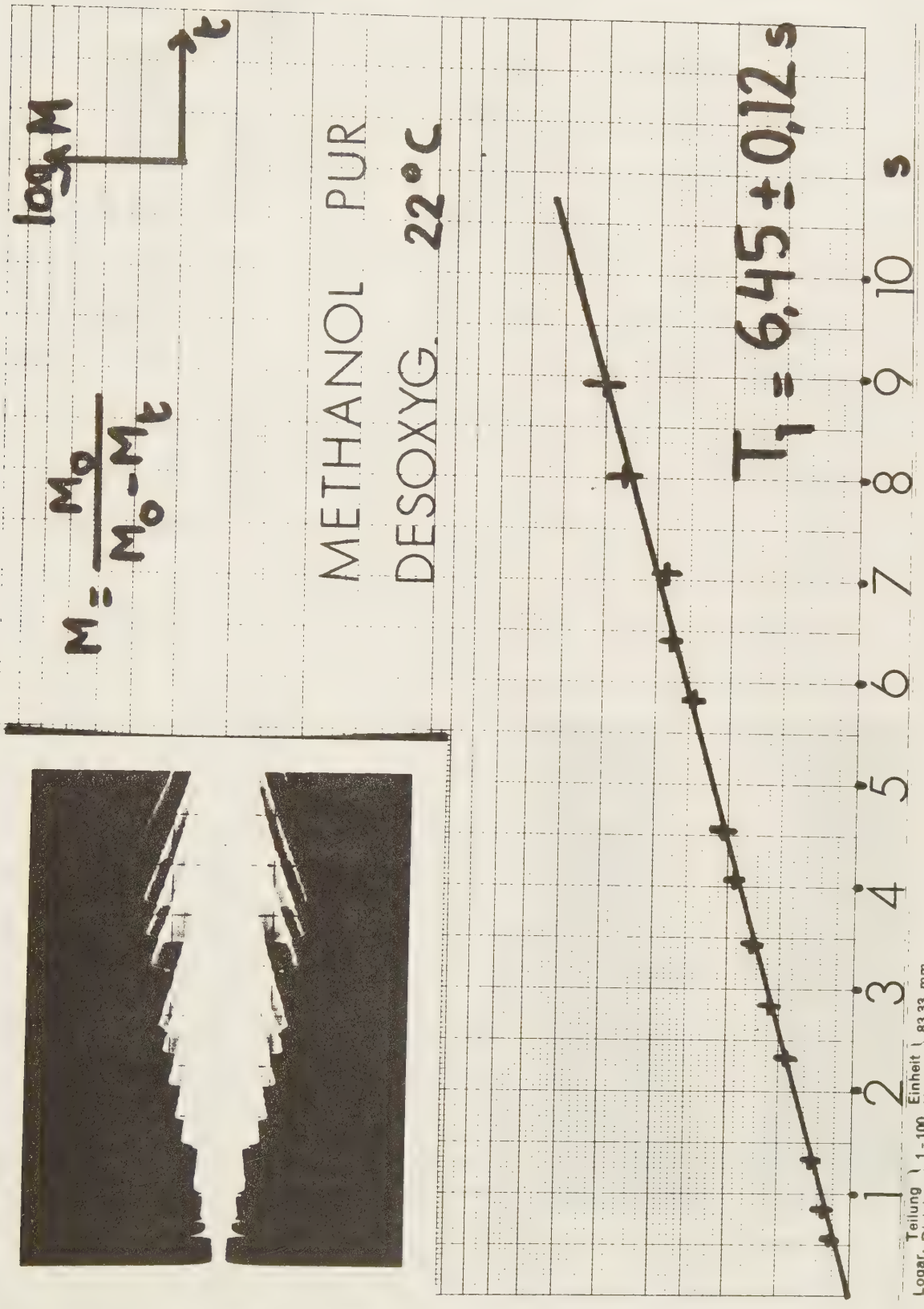


Figure no. 19

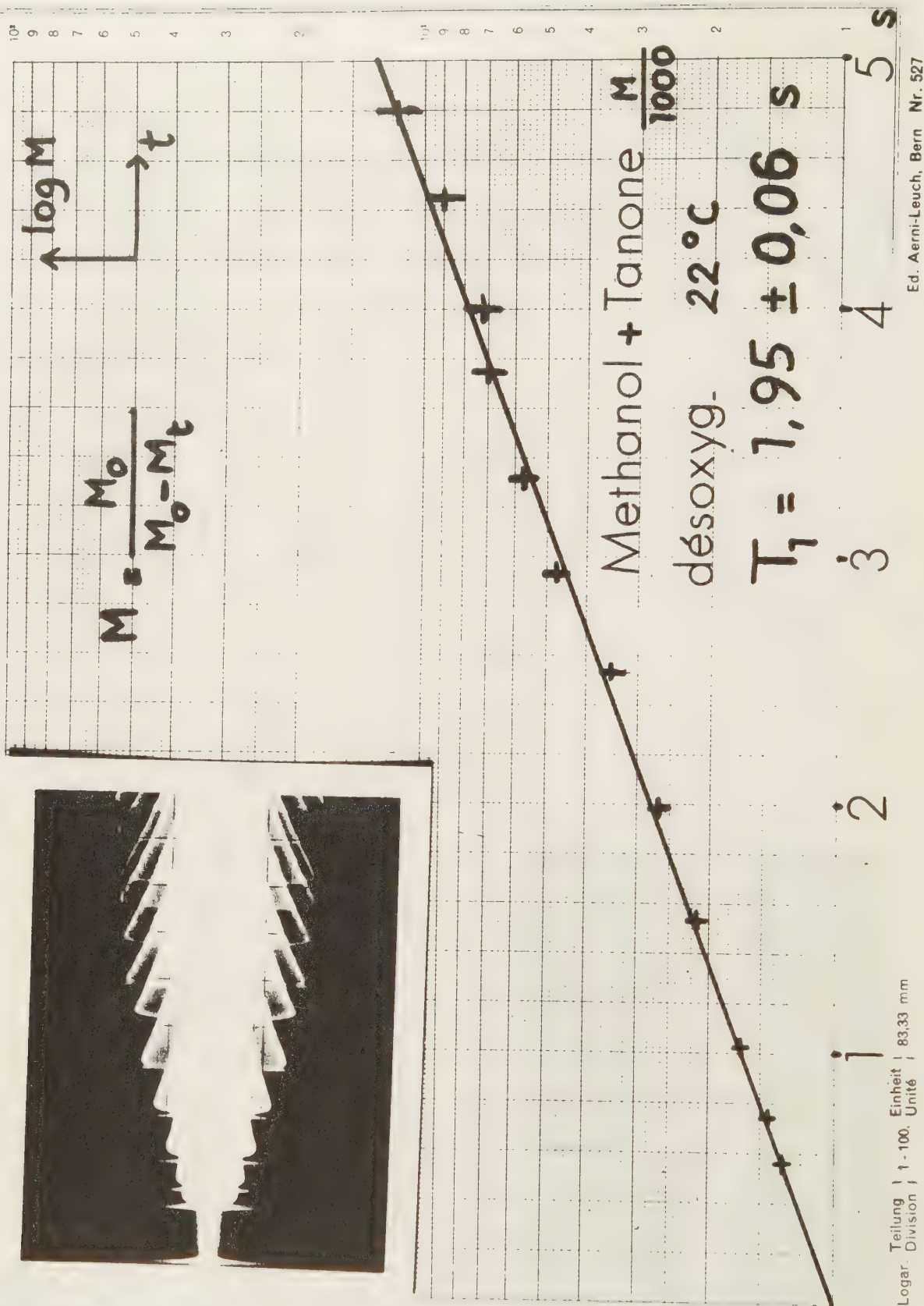


Figure no. 20

Tableau numéro 3

Solvant avec tanone normal	T_1^0 seconde	T_1 seconde	f
Méthylène-bromide	$9,20 \pm 0,23$	$1,51 \pm 0,05$	$0,836 \pm 0,06$
Ethanol	$2,67 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,02$	$0,720 \pm 0,05$
Méthanol	$6,45 \pm 0,12$	$1,95 \pm 0,06$	$0,698 \pm 0,05$
Heptane	$6,14 \pm 0,15$	$2,11 \pm 0,06$	$0,656 \pm 0,05$
Eau	$3,16 \pm 0,08$	$1,09 \pm 0,03$	$0,655 \pm 0,05$
Diméthyle-sulfoxyde	$2,51 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,03$	$0,609 \pm 0,06$
Acétone	$14,0 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,15$	$0,571 \pm 0,05$
Formaldéhyde à 40% dans l'eau	$1,52 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,02$	$0,570 \pm 0,07$
Solvant avec tanone deutéré			
Eau	$3,4 \pm 0,1$	$1,08 \pm 0,05$	$0,682 \pm 0,05$

Cette dernière mesure a été effectuée par Monsieur Y. Chabre du Laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble, en champ élevé. Certains liquides de la première partie du tableau ont également été testés à Grenoble et les résultats obtenus correspondent à ceux observés en notre Laboratoire, mis à part quelques cas de " cracking " lors du scellage de l'échantillon.

2. Mesure du facteur multiplicatif m_3 de la polarisation dynamique protonique

a) L'étape suivante dans l'estimation de m_1 et m_3 est la détermination de ν_r qui passe elle-même par la connaissance de ν_{r3} , fréquence de transition "électronique" supérieure π_3 . On opère ainsi: Pour chaque solvant étudié, on commence par enregistrer plusieurs signaux protoniques, sans irradiation haute fréquence, ce qui permet de déterminer la hauteur moyenne du signal et l'erreur dont est entaché le résultat. Ensuite, on soumet le même échantillon à l'irradiation haute fréquence, les autres paramètres restant les mêmes, et l'on enregistre le signal protonique. La fréquence électronique varie de 60 à 75 MHz par pas de 0,5 MHz et l'on détecte chaque fois le signal en maintenant la puissance et le taux d'onde stationnaire aussi constants que possible. Ayant vérifié que la largeur de raie de tous les signaux, avec et sans irradiation haute fréquence, était identique, il suffit de faire le rapport de la hauteur H du signal obtenu à une fréquence électronique ν_{HF} à la hauteur moyenne h du petit signal pour évaluer m (formule (37)).

$$m = \frac{H}{h}$$

Ce facteur m évolue avec la fréquence électronique comme cela est prévu théoriquement. Pour des fréquences inférieures à la fréquence ν_{r2} correspondant à peu près à la transition π_2 , m est positif. Pour des fréquences supérieures à ν_{r3} , m est négatif. La courbe $m = f(\nu_{HF})$ comporte un maximum m_1 pour $\nu_{HF} \simeq \nu_{r1}$ et un minimum pour $\nu_{HF} \simeq \nu_{r3}$. Afin de déterminer ν_{r3} avec plus de précision, on fait varier la fréquence électronique par pas de 0,25 MHz autour de ν_{r3} . Les erreurs de lecture donnent ν_{r3} à $\pm 0,1$ MHz près. Après avoir effectué la mesure de ν_{r3} et en utilisant les relations du tableau no. 2, il est possible de calculer ν_r par la relation (31).

Il faut noter que le calcul donne, dans le cas de l'eau, $\nu_r = 68,0$ MHz qui ne correspond pas à la fréquence pour laquelle l'effet de polarisation s'annule expérimentalement, ce qui a lieu pour une fréquence égale à 67,7 MHz (voir figures nos. 21 et 22). Cela s'explique toujours par le fait que la raie ν_{r3} provoque une polarisation nucléaire plus importante en valeur absolue que la raie ν_{r1} , mais de signe contraire, d'où un glissement de l'effet Overhauser nul vers les fréquences faibles. Les rapports gyro-magnétiques de l'électron γ_s et du proton γ_I sont connus ainsi que l'amplitude du champ constant H_0 . Ces trois données, auxquelles s'ajoutent la connaissance de ν_r , dont on vient d'expliquer la détermination, permettent le calcul des grandeurs X , r' , r et ν_s .

$$\nu_s = \frac{|\gamma_s| H_0}{2\pi}$$

(cf. tableau no. 2). Il ne reste plus alors qu'à effectuer le calcul de m_1 et m_3 par les formules (30) et (32). Ces valeurs prévues de m_1 et m_3 sont entachées d'une incertitude due aux erreurs commises sur ν_r , ν_s et sur f , cette dernière erreur étant d'ailleurs prépondérante.

- b) Figures: La figure no. 21 indique la courbe $m = f(\nu_{HF})$ obtenue avec un échantillon désoxygéné de 500 cm^3 d'eau additionnée de tanone à la concentration M/1000, à faible puissance H.F. électronique (5V) afin de séparer les deux raies électroniques en les amincissant. Le champ de radio-fréquence H_1 ayant lui aussi une faible valeur, de façon à ne pas saturer la raie nucléaire. On a porté sur cette figure les transitions $\pi_1, \sigma_1, \sigma_2, \pi_3$ calculées à partir des données du tableau no. 4.

La figure no. 22 a trait à la même expérience mais pour trois valeurs différentes de la puissance H.F. électronique. Du fait de l'élargissement par saturation du spectre électronique, l'écart entre maximum et minimum croît légèrement au fur et à mesure que la puissance augmente.

La figure no. 23 montre un signal obtenu avec de l'eau additionnée de tanone de 68,9 MHz et 70 V d'irradiation H.F. électronique, ainsi que quelques petits signaux de dispersion obtenus avec le même échantillon sans irradiation haute fréquence. Tous ces signaux sont obtenus avec une amplitude de champ radio-fréquence H_1 de 150 micro-Oersteds.

Comme on le voit sur ces enregistrements, l'habillage des noyaux étudiés par un champ haute fréquence n'élargit pas le signal protonique et l'on n'a remarqué aucun déplacement de la fréquence protonique (86)(87). La fréquence ν_{HF} ne crée donc aucun signal latéral et l'amplitude du signal protonique enregistré avec effet Overhauser n'est pas affaiblie par d'éventuels signaux latéraux.

c) Tableau no. 4: Dans ce tableau sont portés

- la viscosité à 20°C des différents liquides étudiés
- la fréquence optimale ν_{r3} correspondant au minimum optimal m_3
- la fréquence d'interaction hyperfine ν_r déduite de ν_{r3}
- le facteur m_1 prévu
- le facteur m_3 prévu avec son erreur
- le facteur m_3 mesuré expérimentalement avec son erreur

d) Au-delà d'une certaine puissance H.F., caractéristique du solvant (pour l'eau 70 Volts) le facteur multiplicatif décroît en valeur absolue (67) du fait de l'élargissement des raies électroniques d'absorption et de la diminution d'amplitude de ces raies en fonction du champ sinusoïdal de haute fréquence. Pour chaque solvant, la tension optimale et la fréquence ν_{r3} optimale sont à chercher empiriquement. Il faut remarquer que le solvant le plus visqueux, l'éthylène-glycol, donne un facteur m_3 moins élevé que les autres solvants. Cela est dû au fait que la raie électronique n'a pu être saturée et qu'on n'a pu obtenir le signal protonique maximal à pleine puissance H.F. électronique. Il semble en tout cas que ce résultat ne puisse s'expliquer par l'apparition d'un

couplage "électron-noyau" scalaire provoquant une polarisation de signe inverse à celle du couplage dipolaire. Cet effet a lieu dans les liquides proches de leur point de solidification (88) (89)(90). Ce n'est pas le cas de l'éthylène-glycol qui se solidifie à -13°C .

Il faut noter qu'il est possible à partir des mesures des fréquences ν_{r3} ou ν_{r1} de déterminer la valeur de la constante d'interaction hyperfine ν_r en champ nul en se servant pour cela des formules (29) et (31) .

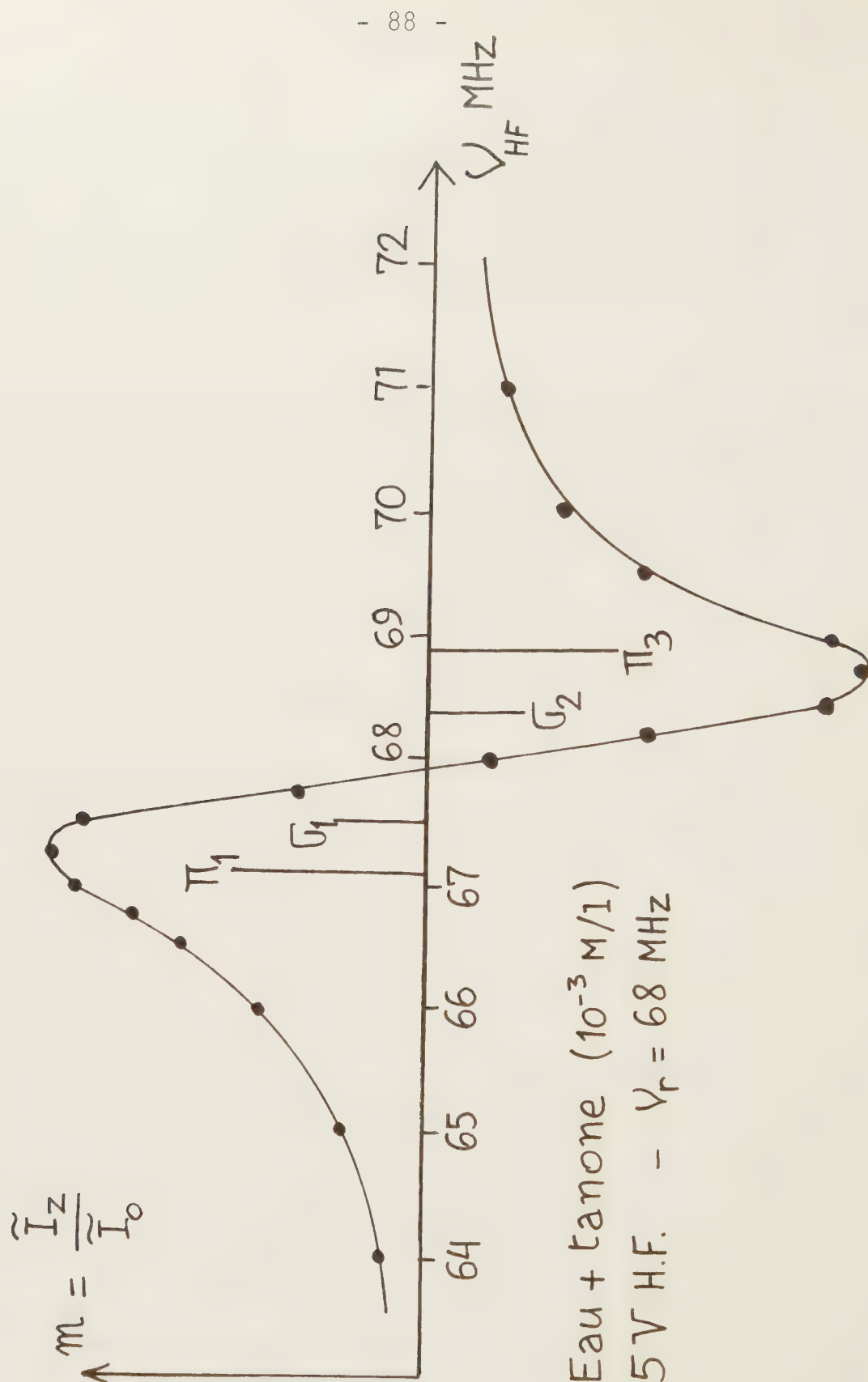


Figure no. 21

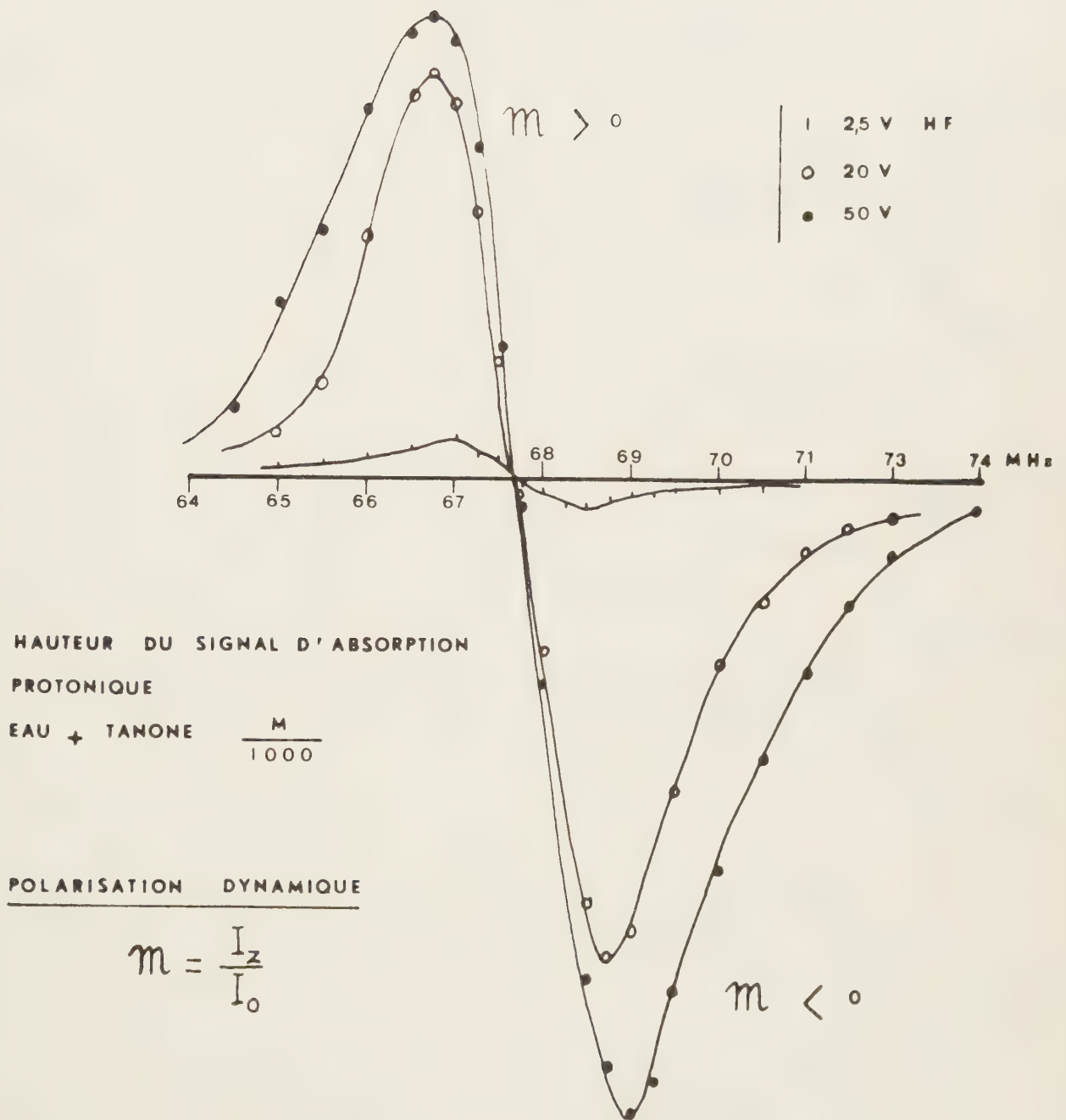


Figure no. 22

GAIN 100

GAIN 1

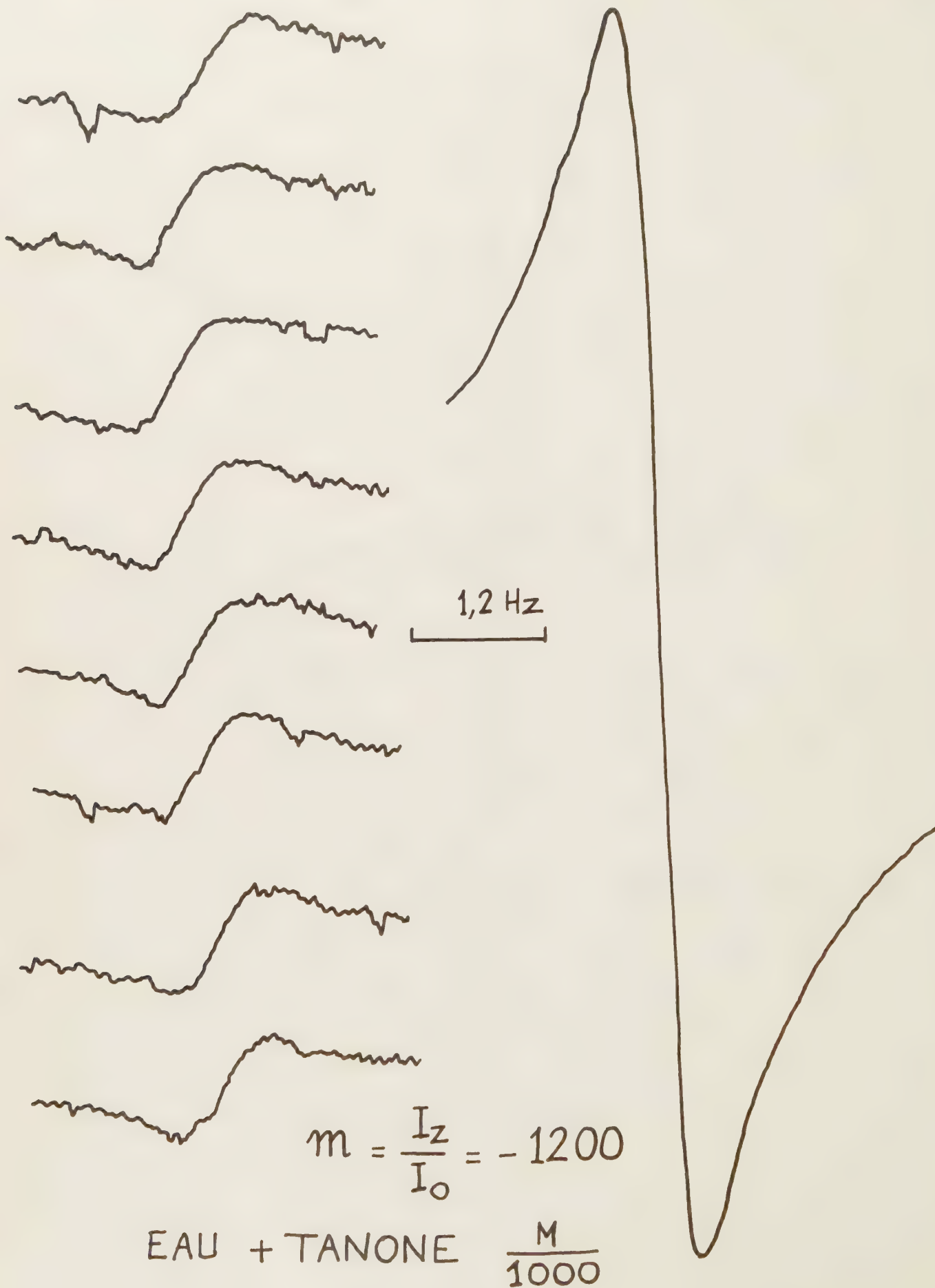


Figure no. 23

Solvant	η_{cp} Visco- sité à 20°C	V_{r3} MHz	V_r MHz	m_1 prévu	m_3 prévu	m_3 mesuré
Eau	1,0	68,9	68,0	+ 2465	- 2595 ± 200	- 1200 ± 40
Méthanol	0,597	65,0	64,15	+ 2475	- 2620 ± 190	- 1100 ± 40
Ethanol	1,20	65,5	64,65	+ 2575	- 2710 ± 190	- 1110 ± 40
Acétone	0,326	63,0	62,15	+ 1960	- 2070 ± 180	- 1015 ± 40
Formaldéhyde à 40%		67,6	66,75	+ 2105	- 2470 ± 300	- 945 ± 35
Diméthyle- sulfoxyde		63,7	62,85	+ 2115	- 2235 ± 220	- 1075 ± 40
Méthylène- bromide	0,122	63,6	62,75	+ 2900	- 3060 ± 230	- 1650 ± 100
Benzène	0,652	62,5	61,65			- 1105 ± 40
Ethylène- glycol	19,9	66,2	65,3			- 500 ± 50

3. Comparaison entre radical normal et radical deutéré

- a) Comme cela a été déjà mentionné, le tanone deutéré, ayant des raies électroniques plus fines que le tanone normal, fournit de meilleurs résultats que ce tanone normal (cf. IV.C.3.b)). On doit donc s'attendre à un facteur multiplicatif m_3 avec tanone deutéré de valeur absolue plus élevée que celle de m_3 obtenu avec tanone normal. C'est bien ce que l'on a observé sur les deux solvants testés, l'eau et le dibromo-méthane.
- b) Figures: ----
- c) Tableau no. 5: Il donne le facteur multiplicatif m_3 optimal de l'eau et du dibromo-méthane contenant du tanone dissous dans le premier cas et du tanone deutéré dissous dans la même proportion dans un second cas.
- d) Cette double mesure montre, comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, que la largeur des raies électroniques a un effet important sur le facteur multiplicatif m , et que c'est bien l'action contraire de la transition π_1 à l'endroit de π_3 qui est la cause principale de la limitation de m .

Tableau numéro 5

Solvant	tanone normal $m_{\text{expérimental}}$	tanone deutéré $m_{\text{expérimental}}$
Eau	- 1200	- 1400
Méthylène bromide	- 1650	- 1720

4. Effet de l'amplitude du champ H_0 sur la polarisation dynamique

a) L'influence de H_0 est clairement établie. H_0 intervient dans les fréquences ν_r, ν_s, ν_I donc dans les valeurs X, r et r' . Il conditionne l'écart des fréquences entre les transitions π_1 et π_3 . On a donc entrepris de mesurer m_3 pour des valeurs de H_0 s'étageant entre 0,173 Oe et 1,042 Oe, ce qui représente un intervalle allant de 0,374 à 2,250 fois la valeur de l'amplitude du champ terrestre H_T . Le principe de cette mesure par précession libre a été exposé au paragraphe IV.C.3.c). On a tout d'abord vérifié que la constante de décroissance de chaque signal de précession enregistré était identique à celle de tous les autres signaux obtenus pour différentes valeurs de H_0 . On a dû, ensuite, pour chaque valeur choisie de H_0 , déterminer expérimentalement la fréquence optimale ν_{r3} donnant un signal protonique maximal. Connaissant $m_T = 1100$ pour le méthanol à 20°C dans le champ magnétique terrestre $H_T = 0,463$ Oe et connaissant la valeur choisie H_0 , il est alors facile d'évaluer le rapport $\tilde{I}_z/\tilde{I}_0$ et d'en déduire m_3 dans le champ H_0 (cf. IV.3.c)):

$$m_3 = m = m_T \cdot \frac{\tilde{I}_z}{\tilde{I}_{zT}} \cdot \frac{H_T}{H_0}$$

En effet, le rapport de l'amplitude au départ du signal de précession libre enregistré dans le champ H_0 à l'amplitude au départ du signal de précession libre, enregistré dans le champ magnétique terrestre, vaut $\tilde{I}_z/\tilde{I}_{zT}$. Cette valeur mesurée de m a été ensuite comparée à la valeur prévue théoriquement et calculée au moyen de la formule (32).

Le coefficient $\beta = \frac{m \text{ mesuré}}{m \text{ prévu}}$ chiffre l'accord entre expérience et théorie. On s'aperçoit que, dans le cas du méthanol à 20°C, le facteur m le plus élevé en valeur absolue est atteint pour une valeur de H_0 de 0,3 Oe, inférieure à H_T . Par contre β vaut

$0,53 \pm 0,06$ vers $H_0 = 1$ Oe, comme prédit théoriquement pour des valeurs de H_0 supérieures à H_T . Le meilleur accord entre expérience et théorie doit être atteint. Pour des raisons techniques, la valeur $H_0 = 1,042$ Oe n'a pu être dépassée.

b) La figure no. 24 montre l'évolution de m_3 et de β en fonction de H_0 dans le cas du méthanol à 20°C . Les erreurs absolues sur m_3 et β sont également portées sur ces graphiques.

c) Le tableau no. 6 regroupe les résultats obtenus sur le méthanol et utilisés dans la figure no. 24.

Le tableau no. 7 donne le facteur β mesuré dans différents solvants d'après les mesures précédentes.

d) Le fait que β soit inférieur à 1 s'explique donc:

- par la largeur des raies électroniques. Cette largeur est commandée par les valeurs des temps de relaxation électroniques T_1' et T_2' , par la saturation de ces raies au moyen du champ haute fréquence électronique H_2 et par l'inhomogénéie du champ H_0 polarisant.
- par l'amplitude du champ H_0 qui régit l'écart des raies ν_{r1} et ν_{r3} et conditionne l'effet de l'une sur l'autre.
- par la présence d'impuretés paramagnétiques et d'oxygène dissous.
- par un éventuel effet de peau.
- il faut mentionner en outre qu'il existe une concentration radicalaire et une température optimales, qu'il faut pour chaque liquide déterminer empiriquement.

Les deux premières raisons invoquées ici sont nettement prépondérantes. En effet, si l'on admet une forme lorentzienne pour les deux raies électroniques ν_{r1} et ν_{r3} , il est possible de reproduire l'allure des courbes des figures nos. 21 et 22 en combinant deux

raies de Lorentz d'équations:

$$y_1 = \frac{a}{1+x^2} \quad \text{et} \quad y_3 = \frac{b}{1+(x+c)^2}$$

X est proportionnel à la fréquence H.F. électronique V_{HF} . a et b sont les hauteurs respectives des deux raies, à la résonance, c est leur écart en fréquences. La courbe obtenue par exemple pour une tension H.F. électronique de 50 V est donnée par:

$$y_1 - y_3$$

En agissant sur a, b et c, on arrive à reproduire la courbe expérimental de la figure no. 22, sur laquelle, pour la tension d'émission H.F. de 50 V, on a mesuré directement a', b', c', valeurs expérimentales des paramètres a, b et c. On s'aperçoit qu'il faut que

$$\lambda = \frac{a'}{a} = \frac{b'}{b} = 0,475 \pm 0,050$$

et l'on peut grossièrement dire alors que

$$m_3 \text{ experim} = m_3 \text{ calculé} \cdot 0,475$$

Dans le cas de l'eau avec 50 V H.F.

$$m_3 \text{ experim} = -950 \pm 30 \text{ et}$$

$$m_3 \text{ calculé} \cdot 0,475 = 0,475 \cdot 2595 = 1230 \pm 225$$

Pour une tension H.F. électronique de 70 V, le facteur λ ne doit pas beaucoup changer (il devrait même diminuer quelque peu) et cette prévision théorique est à rapprocher des résultats des tableaux nos. 5 et 4, obtenus avec de l'eau additionnée de tanone normal et deutéré. L'accord entre prévision et résultats est bon, puisque le meilleur m_3 obtenu avec l'eau est de -1200 ± 50 .

En fait, pour l'eau, le facteur m_3^* (formule (33)), prévu par un calcul complet, vaut $- 1417 \pm 230$.

Il faut tout de même rappeler que le calcul de m_3 est basé sur deux suppositions:

- tout se passe comme si chaque proton du solvant interagissait à chaque instant avec un spin électronique (cf. IV.A.).
- on a admis que la saturation d'une raie électronique égalisait les populations de deux niveaux sans toucher aux quatre autres.
- Il est enfin fort probable que l'influence des transitions σ_1 et σ_2 ne soit pas négligeables et fausse quelque peu le résultat expérimental.

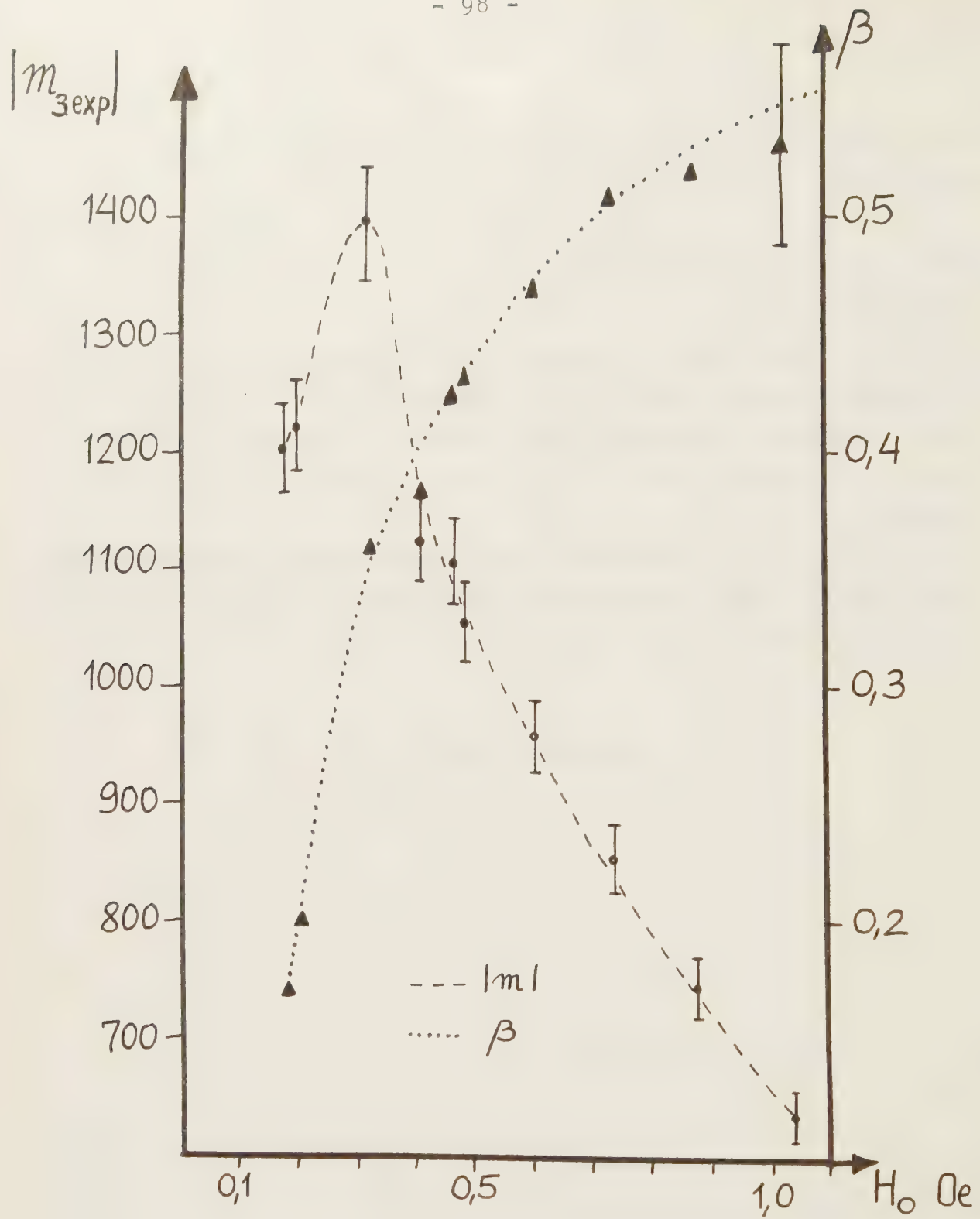


Figure no. 24

Tableau numéro 6

H_o Oe	$m_{\text{prévu}}$	$m_{\text{mesuré}}$	β
0,173	- 6815	- 1200	0,177
0,193	- 6115	- 1225	0,200
0,309	- 3845	- 1390	0,360
0,405	- 2950	- 1120	0,380
0,463 = H_T	- 2580	- 1100	0,424
0,482	- 2450	- 1050	0,430
0,598	- 2019	- 950	0,470
0,733	- 1660	- 850	0,512
0,868	- 1412	- 735	0,520
1,042	- 1188	- 628	0,529

Tableau numéro 7

Solvant	$H_o O_e$	β
Eau	0,463	0,462
Méthanol	0,463	0,420
	1,042	0,529
Acétone	0,463	0,490
Ethanol	0,463	0,405
Formaldéhyde à 40%	0,463	0,383
Diméthyle-sulfoxyde	0,463	0,481
Méthylène-bromide	0,463	0,540

B. SPECTROMETRIE

1. Evaluation du signal protonique

- a) Le signal en champ faible du proton, couplé à un noyau dont l'abondance naturelle est faible (exemple: couplage $C_{13} - H_1$) est souvent noyé dans le bruit thermique et indécélable directement. L'augmentation du signal est donc nécessaire. L'application du phénomène de polarisation dynamique en spectrométrie est, par conséquent, utile en champ faible. Tous les échantillons liquides ayant un même volume, l'amplitude du signal protonique est en fonction du nombre de protons n que contient la molécule du liquide étudié, de sa densité ρ et de sa masse moléculaire m . On définit le coefficient α comme étant le rapport de la surface S d'un signal protonique de dispersion ou d'absorption d'un solvant donné à la surface S_{eau} du signal correspondant obtenu avec un échantillon d'eau dans les mêmes conditions. Le nombre de protons n (pour l'eau $n = 2$), la masse volumique ρ à 20°C (pour l'eau $\rho \approx 1 \text{ g/cm}^3$) et la masse moléculaire m (pour l'eau $m = 18 \text{ g}$) interviennent dans la formule de α :

$$\alpha = \frac{S}{S_{\text{eau}}} = \frac{18 \rho n}{2 m} = 9 \frac{\rho n}{m}$$

Si le champ magnétique radio-fréquence H_1 a une amplitude suffisante (saturation), on peut admettre que les largeurs de raies sont identiques, ou du même ordre de grandeur et que α est égal au rapport de la hauteur du signal du solvant à saturation à la hauteur du signal de l'eau à saturation.

b) Figures: ----

- c) Tableau no. 8: On y indique la formule chimique, la masse moléculaire, la densité à 20°C , le nombre de protons et le coefficient α de différents solvants auxquels on s'est intéressé.

Tableau numéro 8

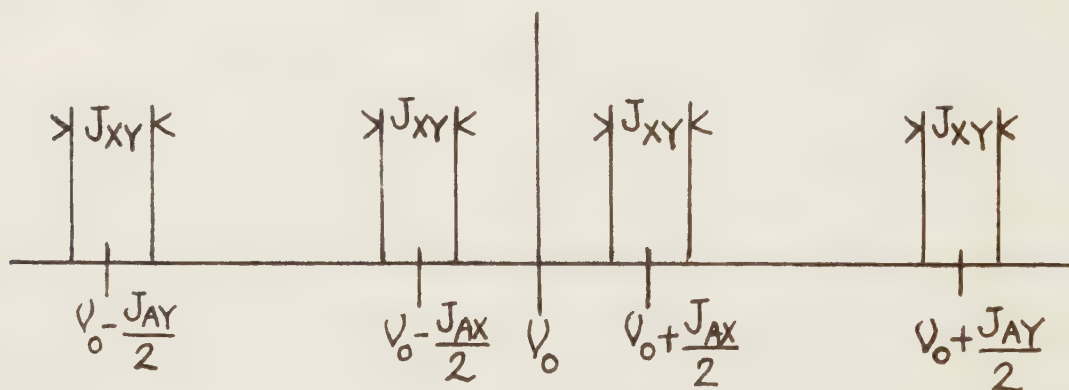
Solvant	Formule	m (g)	ρ à 20°C (g/cm ³)	n	α
Chloroforme	CHCl ₃	119,38	1,492	1	0,112
Glyoxal	C ₂ H ₂ O ₂	58,04	1,140	2	0,683
Méthylène bromide	CH ₂ Br ₂	173,85	2,4921	2	0,258
Méthyle iodide	CH ₃ I	141,94	2,280	3	0,434
Méthanol	CH ₃ OH	32,04	0,7914	4	0,889
Acétone	CH ₃ COCH ₃	58,08	0,7908	6	0,735
Benzène	C ₆ H ₆	78,11	0,879	6	0,607
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	0,7893	6	0,925
Diméthyle sulfoxyde	(CH ₃) ₂ SO	78,13	1,1014	6	0,761
Ethylène glycol	(CH ₂ OH) ₂	62,07	1,1088	6	0,965
Diméthoxy éthane	(CH ₂ OCH ₃) ₂	90,12	0,8665	10	0,865
Pentane	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	72,15	0,6262	12	0,937
Hexane	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86,18	0,65937	14	0,964
Cyclohexane	C ₆ H ₁₄	84,16	0,7791	14	1,166
Heptane	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	100,21	0,68376	16	0,982
Décanol	CH ₃ (CH ₂) ₉ OH	158,29	0,8287	22	1,036

- d) Comme l'indique le tableau no. 8, le chloroforme s'est avéré donner le plus faible signal protonique.

2. Spectres

- a) Ces spectres sont enregistrés par les 3 méthodes différentes, exposées précédemment (cf. V.A., B., C.).
- La méthode de mesure I utilisant le spectromètre à passage lent permet d'obtenir un rapport signal sur bruit optimal de 300 pour le signal de dispersion maximal. La faiblesse de ce rapport limite son emploi à un petit nombre de liquides. Le mélange "eau + nitrate d'ammonium" est de ceux-là. Le spectre protonique de l'ion NH_4^+ (nitrate acidulé), du type AX_4 , est représenté sur la figure no. 25. La liaison mise en évidence est celle existant entre le noyau d'Azote 14 (spin 1, abondance naturelle 99,6%) et le proton. Le spectre présente une raie centrale proche de la raie du proton libre de l'eau de dissolution et deux signaux latéraux, formés de plusieurs raies chacun. Pour faire apparaître ces signaux satellites, il faut irradier l'échantillon au moyen d'un champ radiofréquence H_1 suffisamment élevé, ce qui élargit les raies de dispersion, plus faciles à détecter dans le cas de la saturation. Il faut d'autre part additionner plusieurs passages de chacun des deux satellites, afin de pouvoir les enregistrer avec un rapport signal sur bruit suffisant. Les signaux obtenus par cette méthode sont visibles sur la figure no. 26.
 - La méthode de mesure II utilisant le spectromètre à passage lent, équipé de la polarisation dynamique due à l'émission haute fréquence électronique, permet l'obtention de rapports signal sur bruit de l'ordre de 10'000 et possède une plage d'application plus vaste. Quelques spectres protoniques de composés phosphorés (P^{31} , spin $\frac{1}{2}$, abondance naturelle 100%) enregistrés par cette méthode sont représentés sur les figures nos. 27, 28 et 29. Le

spectre de la formamide, visible sur la figure no. 26, a été également obtenu par la méthode II, avec une tension H.F. électronique de 70 V, à la fréquence de 66,5 MHz et avec un champ radio-fréquence $H_1 = 500 \mu\text{Oe}$. Les spectres des composés phosphorés, dont les raies sont très visibles, ne nécessitent pas la saturation et sont donc obtenues avec de faibles valeurs du champ de radio-fréquence H_1 . Ils sont directement enregistrés en absorption. Le spectre protonique du diméthyle-phosphite (figure no. 27) a été obtenu avec une tension H.F. électronique de 80 V, à 64 MHz et avec $H_1 = 250 \mu\text{Oe}$. Ce spectre est du type AX_6Y . Son étude passe par la connaissance du spectre AXY . Dans le cas où $J_{XY} \ll J_{AX}$ et J_{AY} , le spectre protonique a l'allure ci-après.



A représente le noyau P^{31} , X le proton H_β et Y le proton H_α dans la formule $H_\alpha\text{OP}(\text{OCH}_\beta)_2$. Le spectre AX_6Y a une allure tout à fait similaire. La seule différence réside en ce que les intensités des 4 raies centrées à $\nu_0 + J_{AX}/2$ et à $\nu_0 - J_{AX}/2$ sont multipliées par 6. Les deux raies situées à $\nu_0 + J_{AY}/2$ et à $\nu_0 - J_{AY}/2$ n'ont pu être séparées du fait qu'il a fallu détecter des raies de dispersion avec un champ H_1 élevé et du fait de l'inhomogénéité du champ d'appoint. L'addition de plusieurs passages a en outre été nécessaire.

Le spectre du triméthyle-phosphite (figure no. 28) est obtenu avec une tension H.F. de 70 V, à 62,5 MHz et un champ radio-fréquence H_1 de $140 \mu\text{Oe}$. Le spectre du triméthyle-phosphate (figure no. 28) est obtenu avec une tension H.F. de 70 V à 63 MHz et $H_1 = 100 \mu\text{Oe}$.

Les spectres du triéthyle-phosphite et du triéthyle-phosphate sont du type AX_2Y_3 . A représente le noyau P^{31} , X le proton H_α et Y le proton H_β . Comme certains auteurs l'ont montré (9)(10) (85), l'étude du cas AX_2Y_3 peut se ramener à l'étude de deux cas X_2Y_3 symétriques. L'Hamiltonien d'interaction se divise en deux parties, l'une pour laquelle le noyau de phosphore A est dans l'état $+\frac{1}{2}$, l'autre dans l'état $-\frac{1}{2}$. Le rôle du phosphore dans le spectre de cette molécule est donc d'introduire un déplacement chimique entre les protons du groupement méthylène et ceux du groupement méthyle. L'étude des spectres obtenus permet de déduire les signes relatifs des constantes de couplage J entre noyaux (9)(10). Ces deux spectres représentés sur la figure no. 29 ont été obtenus avec une tension H.F. de 70 V, à la fréquence de 64 MHz et un champ H_1 de 100 μ Oe.

Des exemples de spectres protoniques de composés carbonés (C^{13} , spin $\frac{1}{2}$, abondance 1,1%) sont visibles sur les figures nos. 30, 31, 32, 33. Les spectres ont été obtenus avec des tensions H.F. variant entre 60 et 120 V, les fréquences "électroniques" étant indiquées dans le tableau no. 4, et le champ radio-fréquence H_1 valant 250 μ Oe. Il a été nécessaire d'ajouter un certain nombre de passages, afin d'obtenir un rapport "signal sur bruit" suffisant.

- La méthode III utilise le spectromètre à précession équipé de la transformée de Fourier. Son pouvoir de résolution est meilleur que les précédentes puisqu'elle n'utilise pas de champ radio-fréquence H_1 , cause de l'élargissement des raies. Cela est surtout sensible à partir des spectres AX_3 , chaque satellite étant formé de 4 raies séparées dans le spectre obtenu par la méthode III et de 3 raies (2 centrales confondues) dans le spectre obtenu par la méthode II. Des exemples de spectres protoniques de composés carbonés enregistrés par cette méthode sont groupés dans les figures nos. 34, 35, 36. Cette même méthode a été utilisée pour la mise

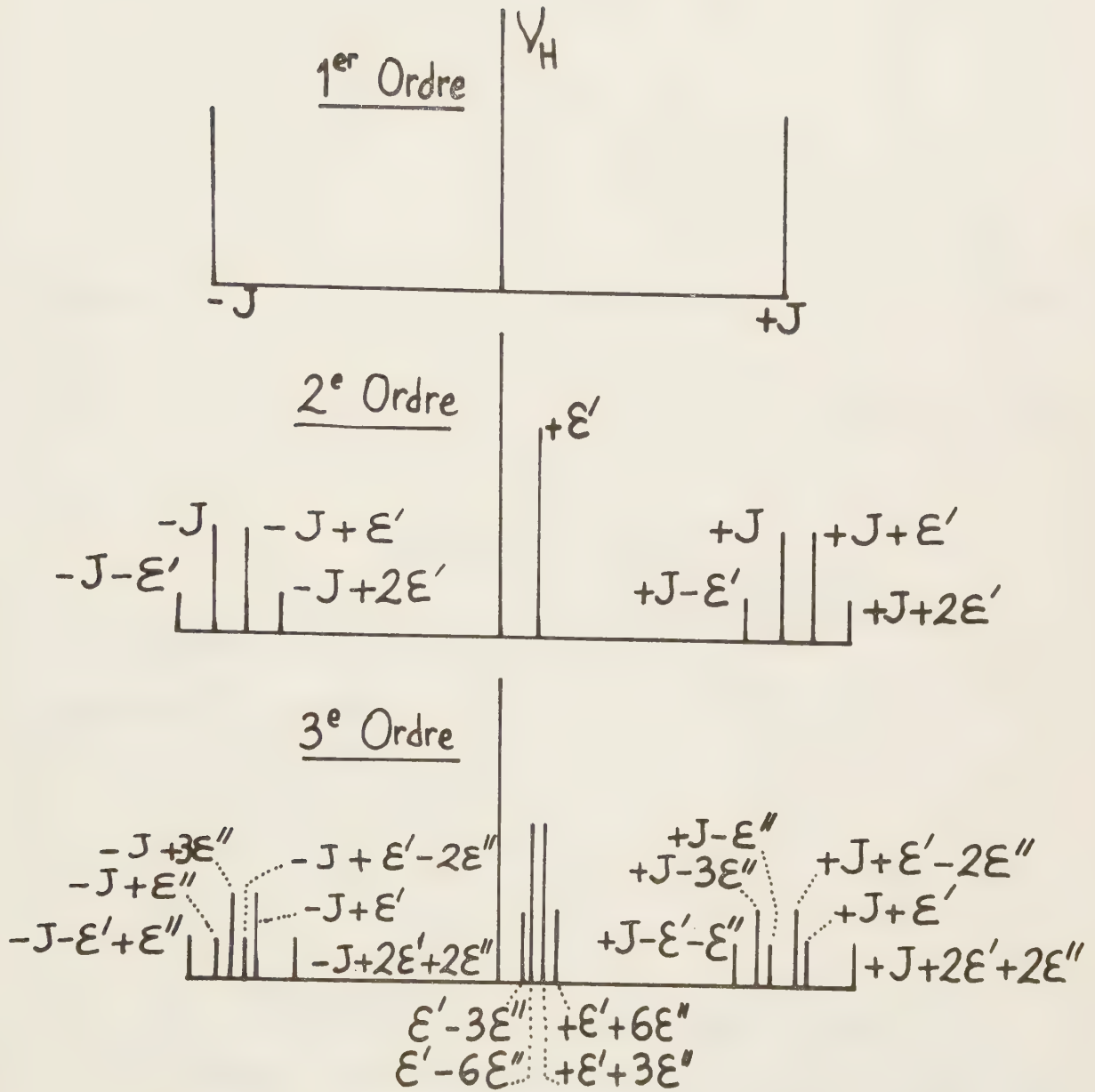
en évidence de la liaison entre azote 15 et le proton (N^{15} , spin $\frac{1}{2}$, abondance naturelle 0,365%). Le spectre de l'ion ammonium NH_4^+ est représenté figure no. 37.

b) Figures:

- 25 - spectre protonique de l'ion NH_4^+ calculé par la méthode des perturbations
- 26 - spectre protonique de la formamide (méthode II) et spectre protonique du nitrate d'ammonium (méthode I) liaison $N^{14} - H$
- 27, 28, 29 - spectres protoniques de composés phosphorés (méthode II)
- 30, 31, 32, 33 - spectres protoniques de composés carbonés (méthode II)
- 34, 35, 36 - spectres protoniques de composés carbonés (méthode III)
- 37 - spectre protonique du nitrate d'ammonium, liaison $N^{15} - H$ (méthode III)

c) Tableau no. 9: il contient les valeurs des constantes de couplages, entre protons et différents noyaux, mesurées à partir des différents spectres enregistrés.

d) Beaucoup des constantes de couplage J mesurées le sont avec une approximation souvent équivalente, et même quelquefois meilleure que celle obtenu en champ magnétique élevé.



Spectre protonique de l'ion NH_4^+
 Calcul de perturbations

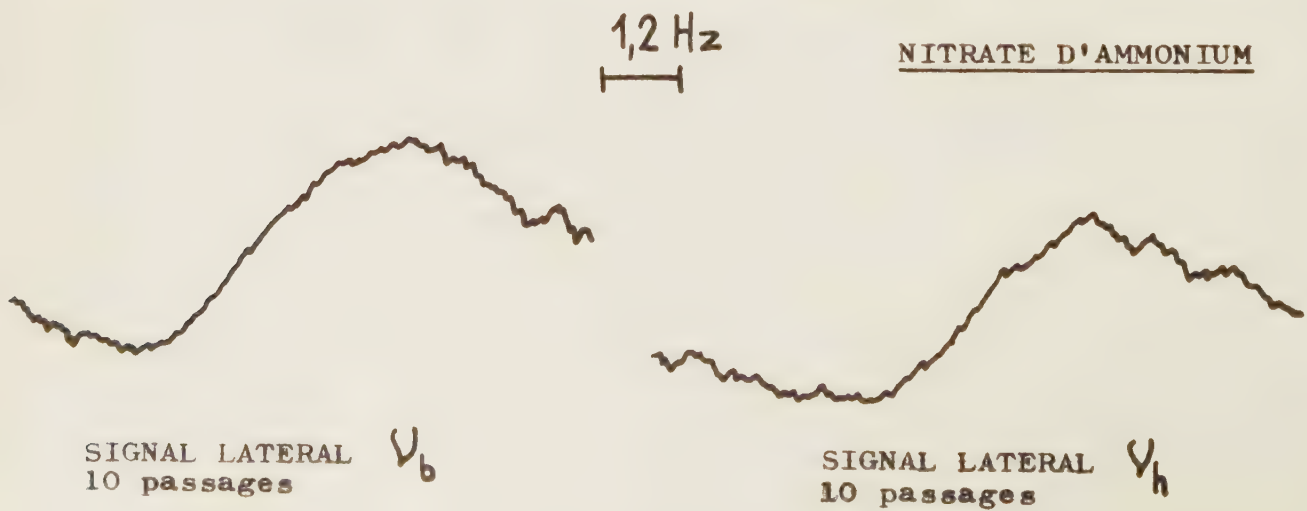
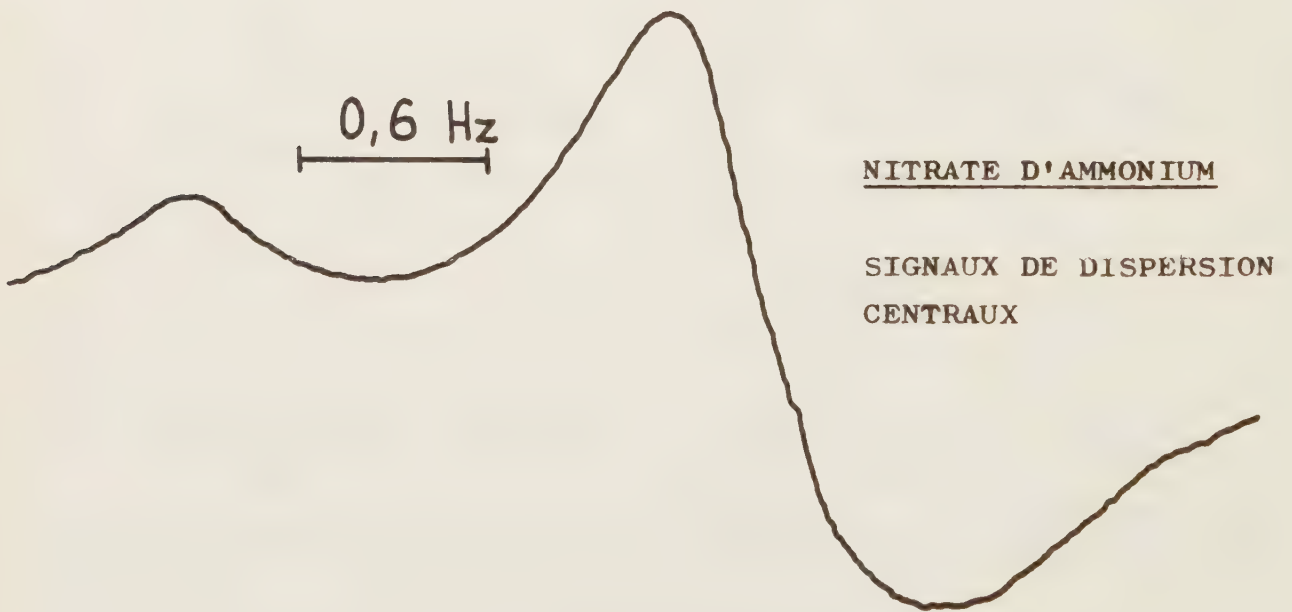
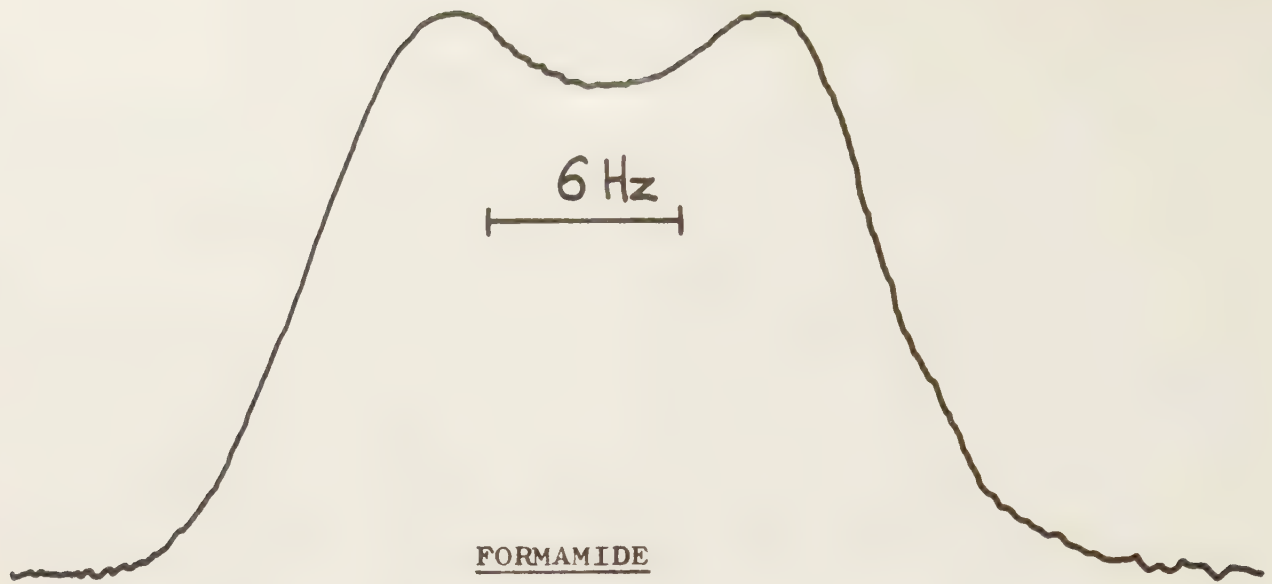
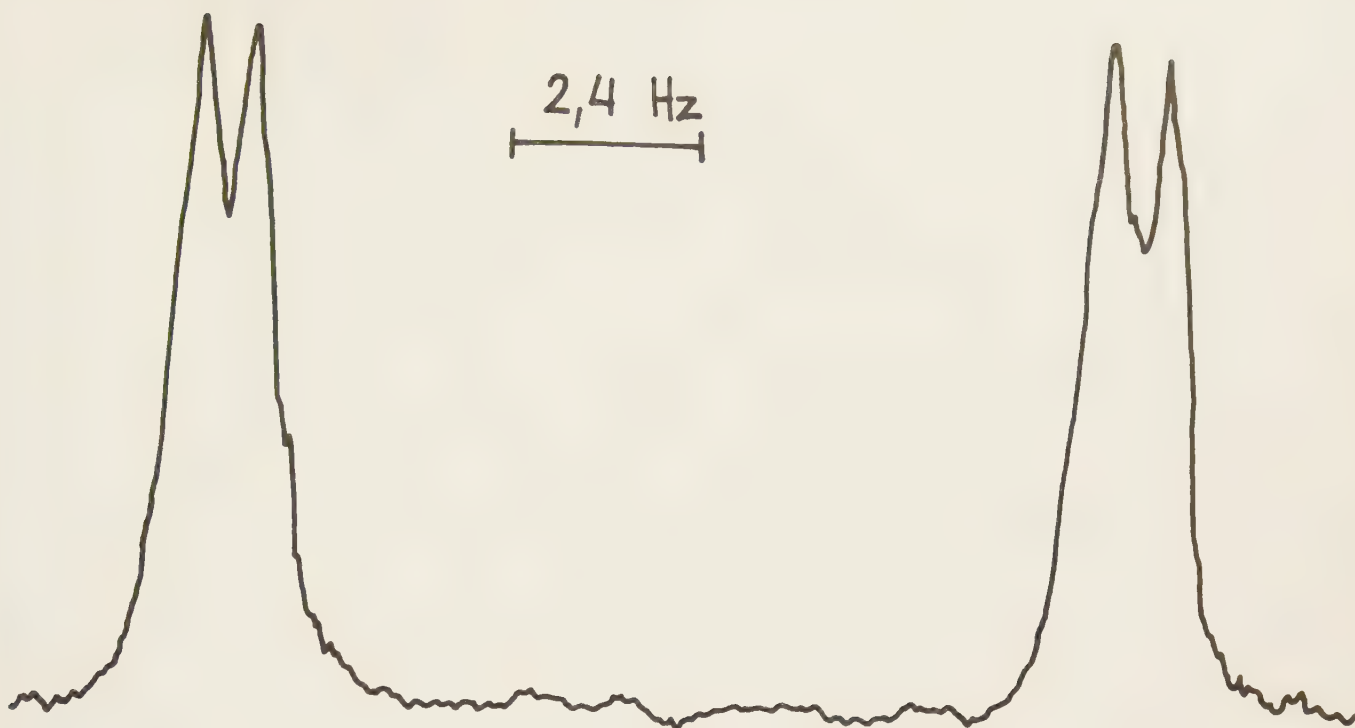


Figure no. 26



DIMETHYLE-PHOSPHITE

(SIGNAUX CENTRAUX D'ABSORPTION)

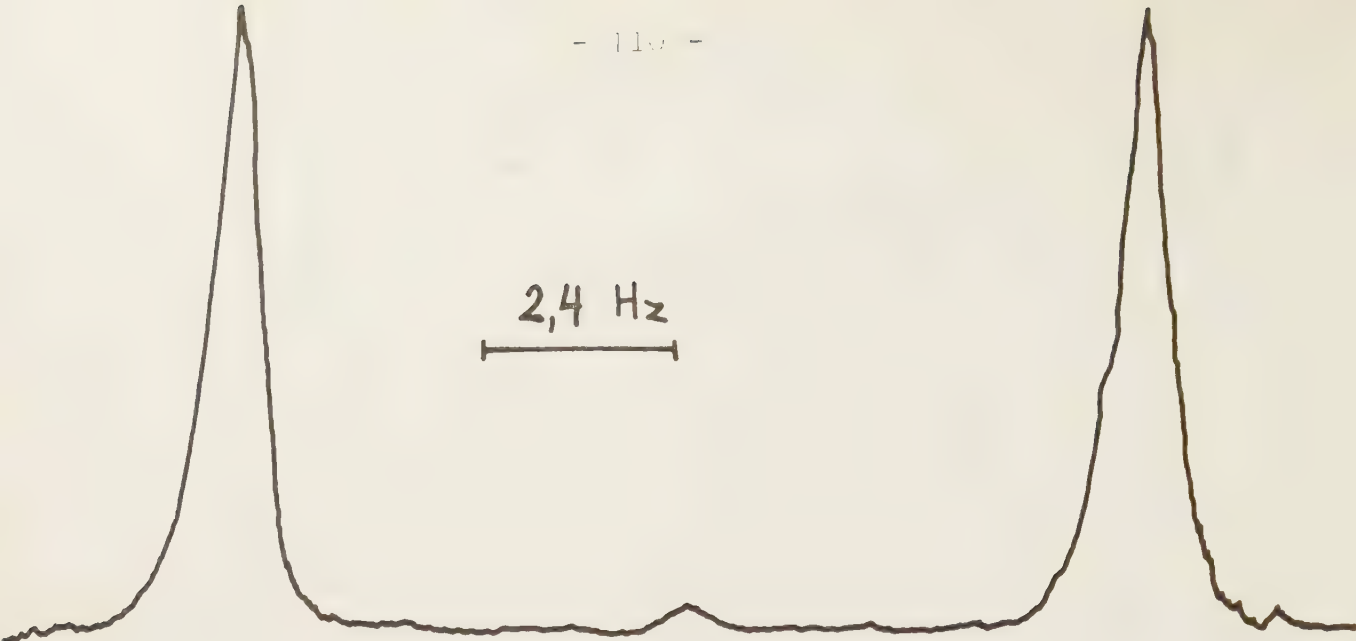


SIGNAL LATERAL ν_b

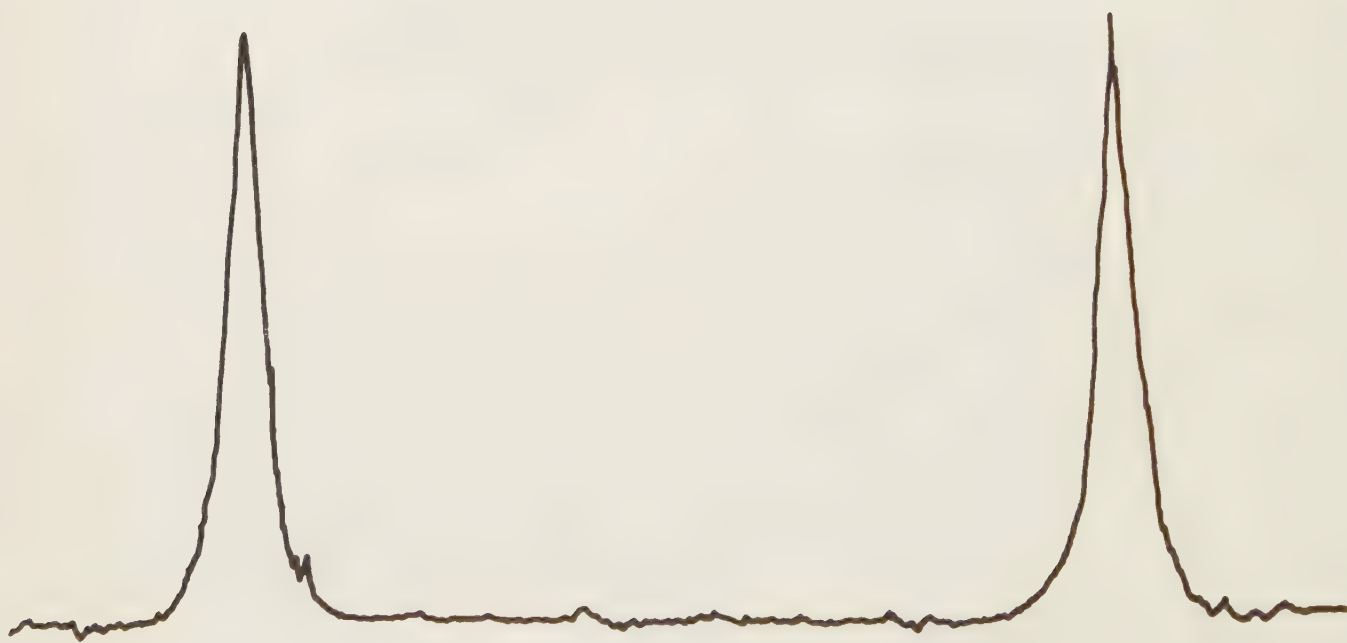
(DEUX PASSAGES - DISPERSION)



Figure no. 27

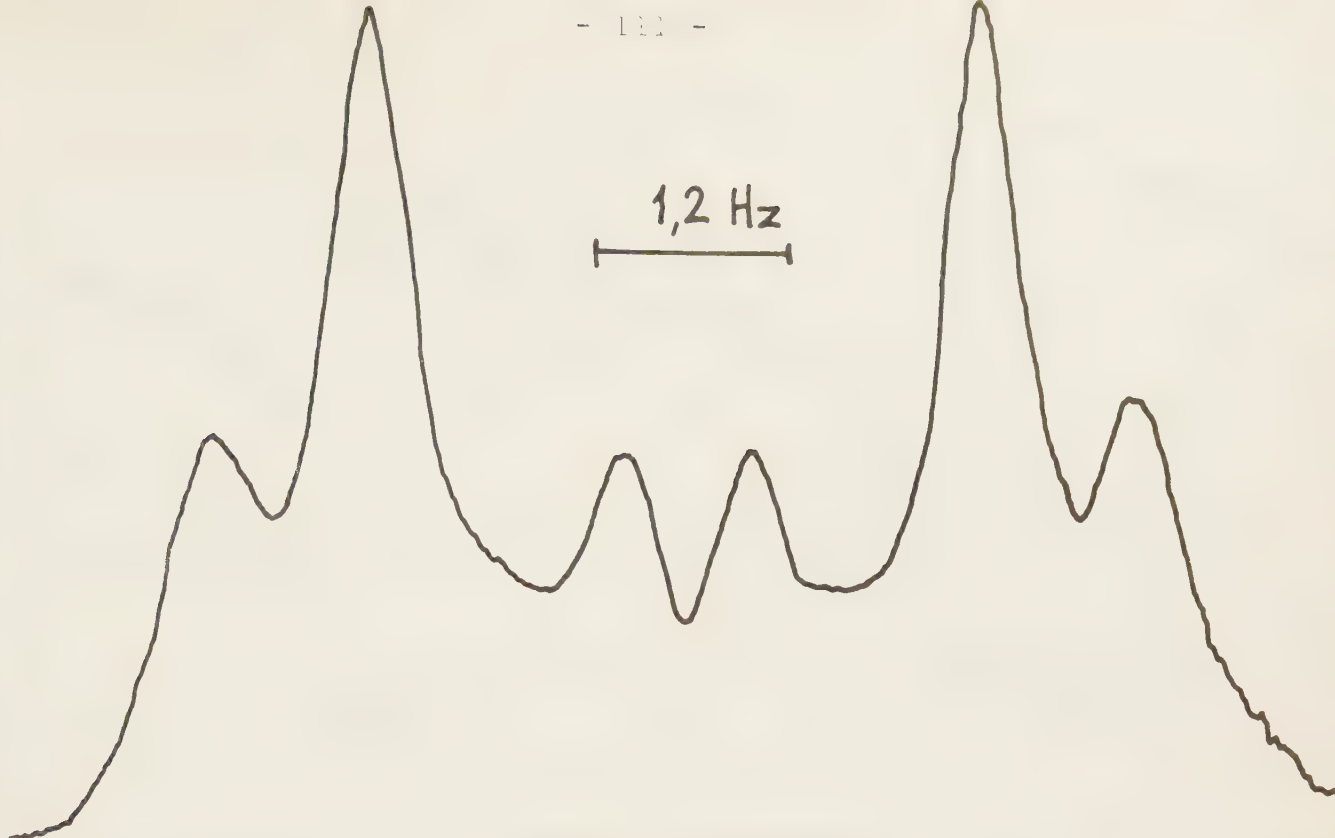


TRIMETHYLE-PHOSPHATE

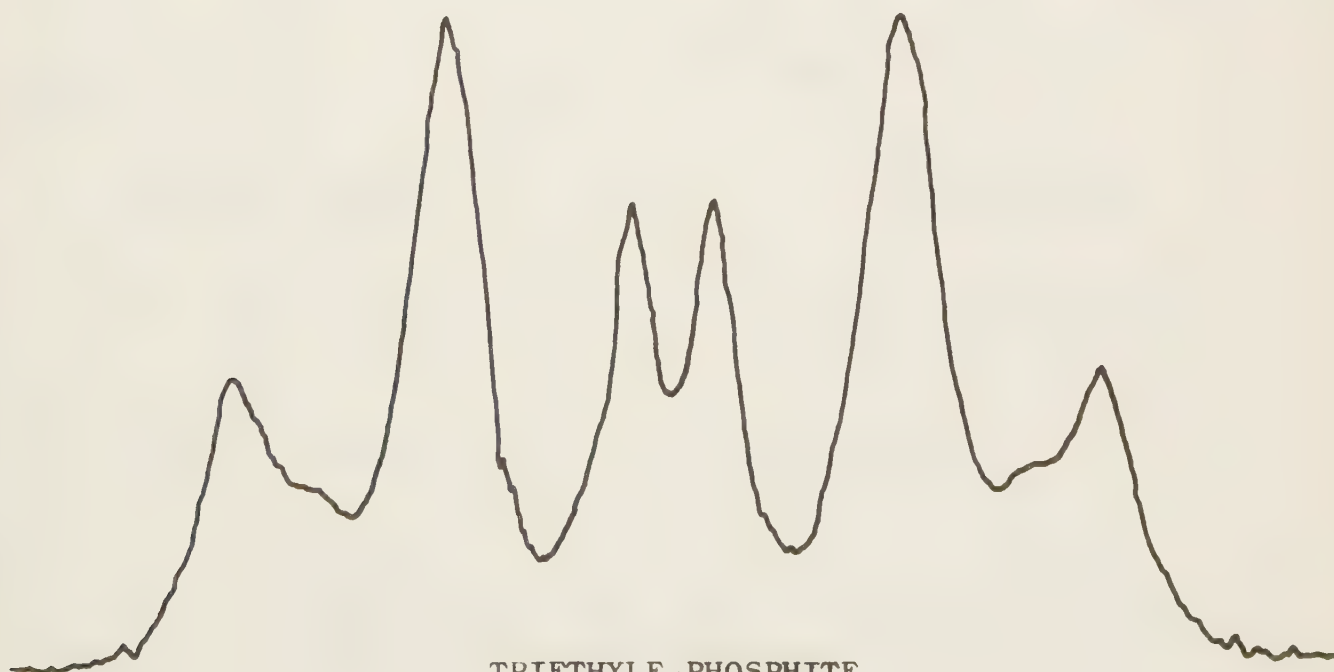


TRIMETHYLE-PHOSPHITE

1,2 Hz



TRIETHYLE- PHOSPHATE



TRIETHYLE- PHOSPHITE

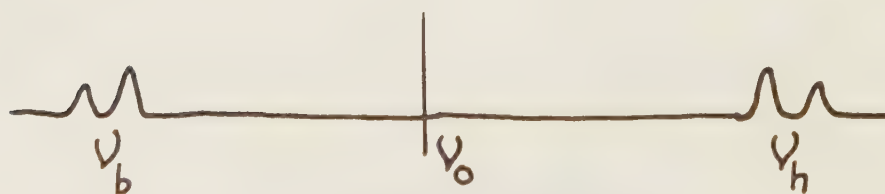
Figure no. 29



SIGNAL LATERAL ν_h (DIX PASSAGES)



SIGNAL LATERAL ν_b (DIX PASSAGES)



DIBROMO-METHANE OU METHYLENE-BROMIDE

Figure no. 30

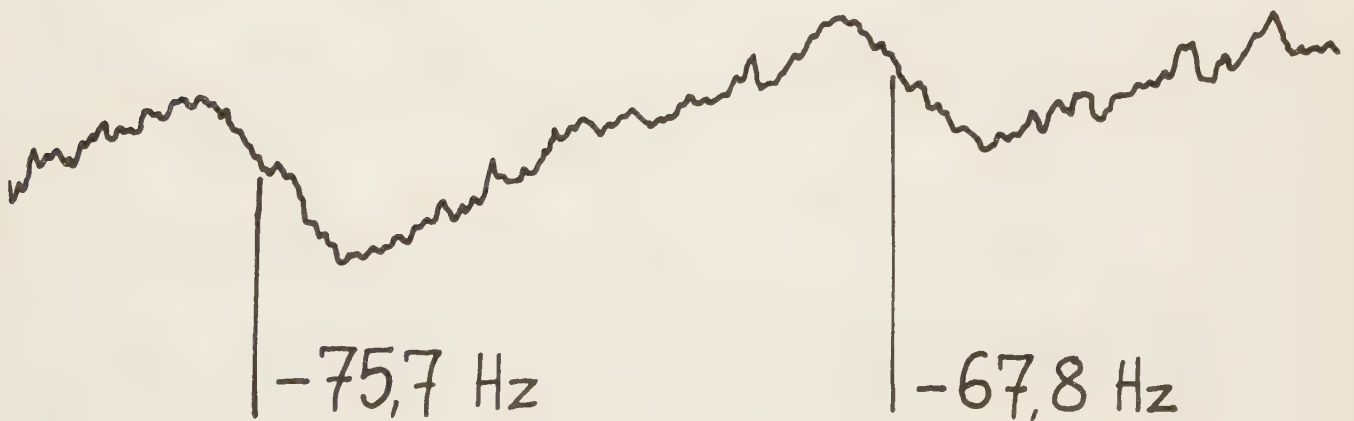
2,4 Hz



SIGNAL LATERAL

ν_h

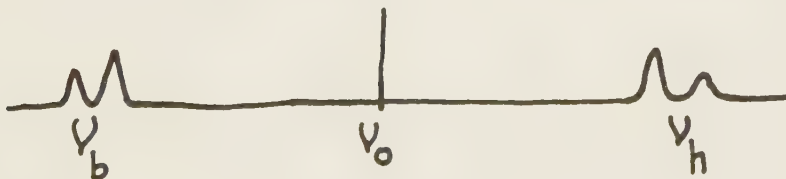
(CINQ PASSAGES)



SIGNAL LATERAL

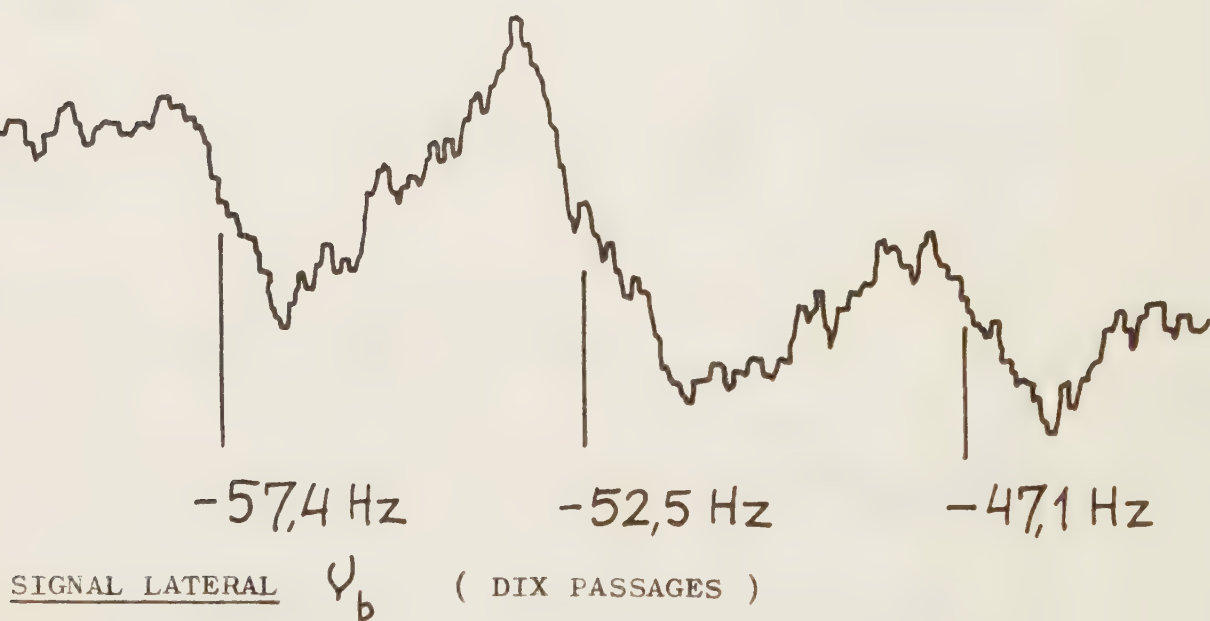
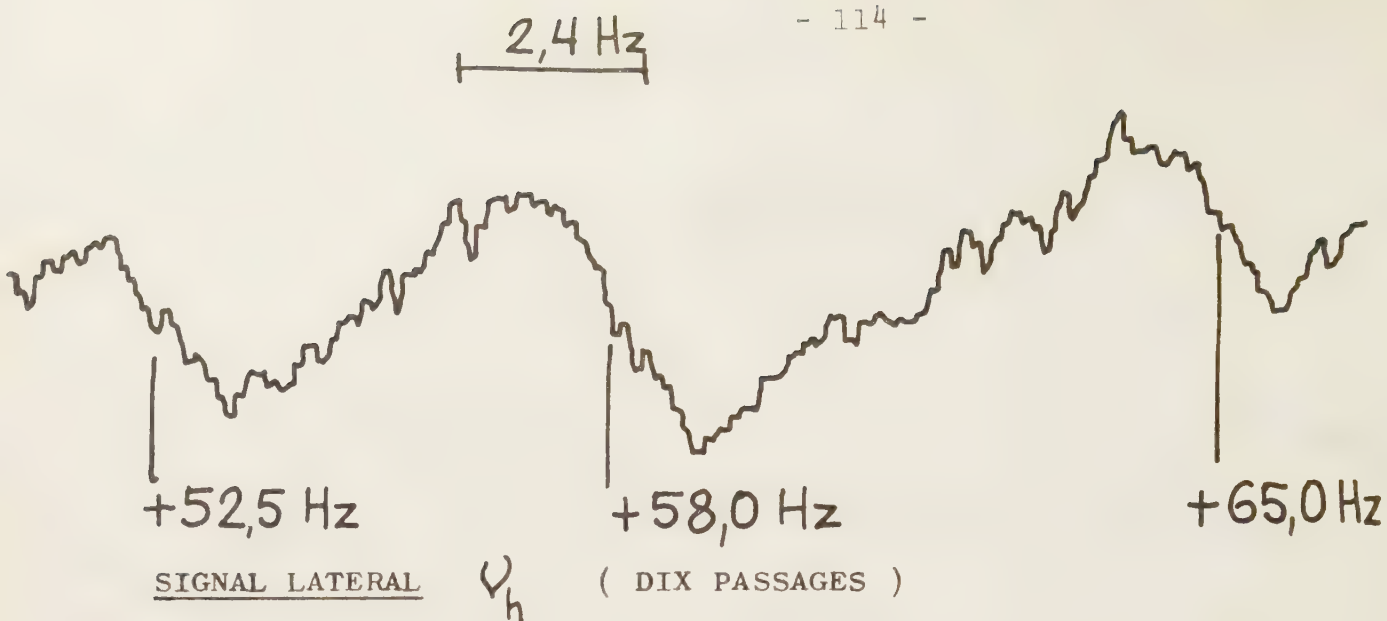
ν_b

(CINQ PASSAGES)



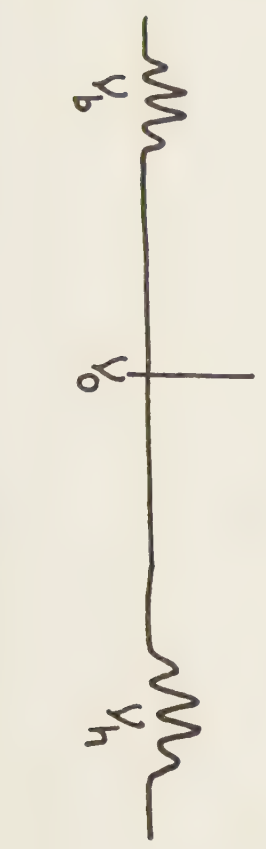
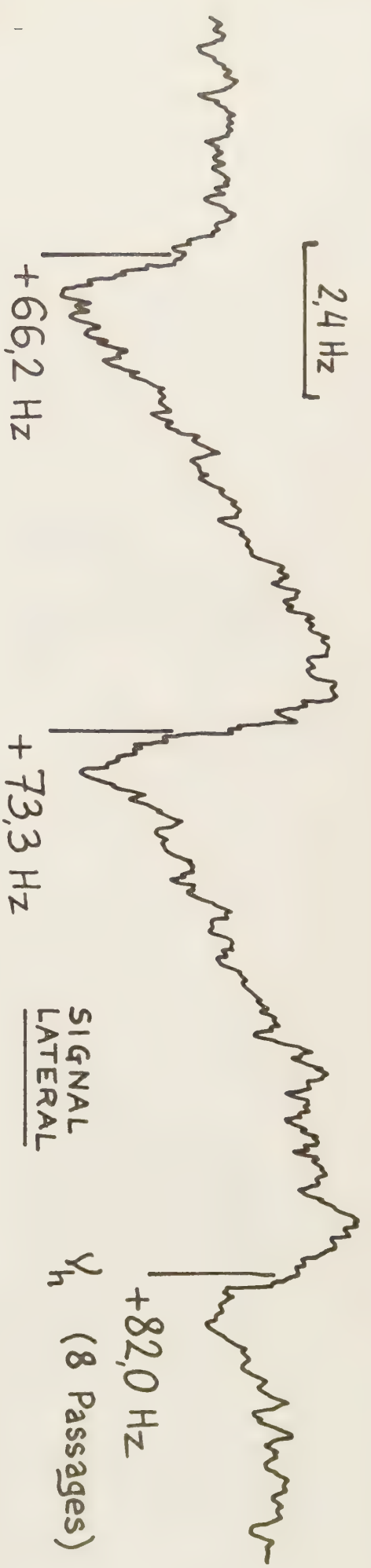
FORMALDEHYDE A 40% DANS L'EAU

Figure no. 31



ACETONE

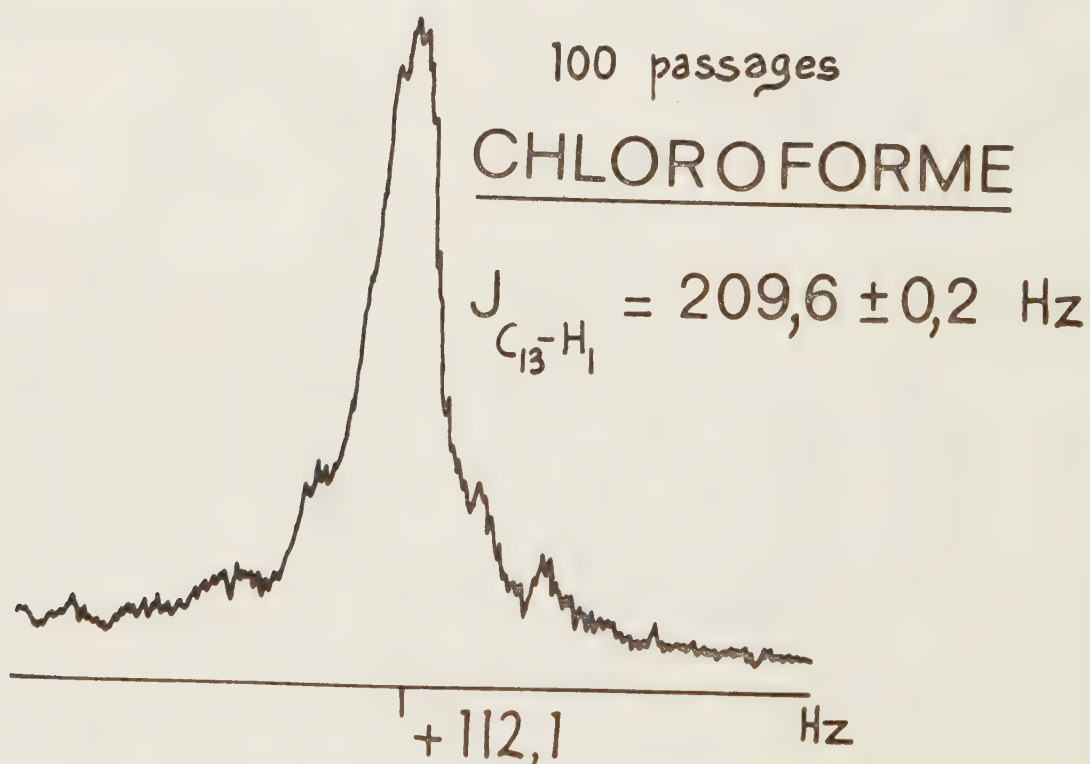
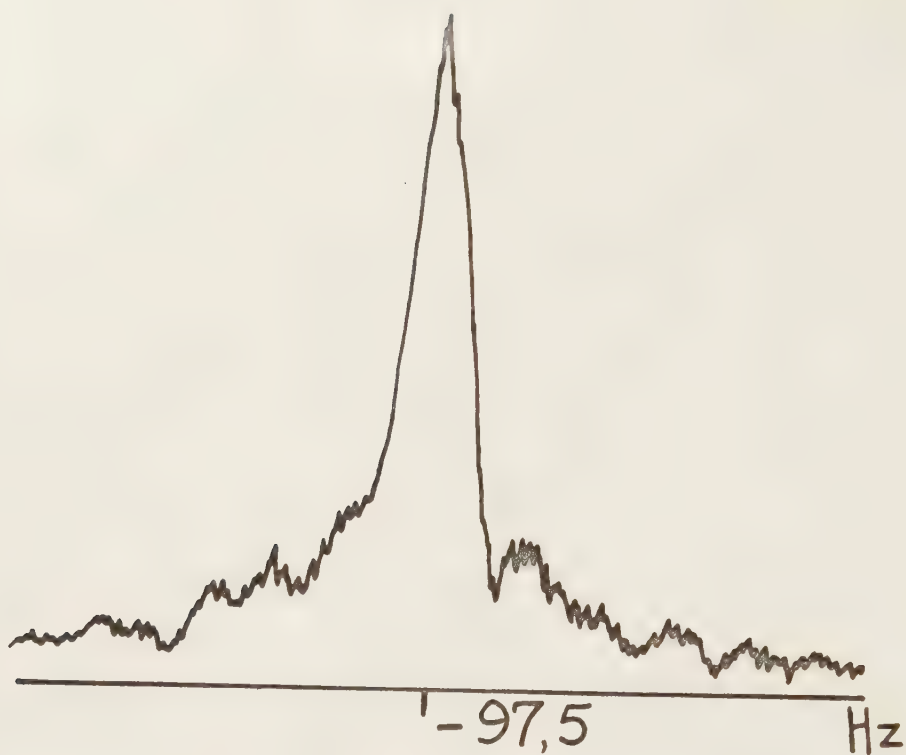
Figure no. 32

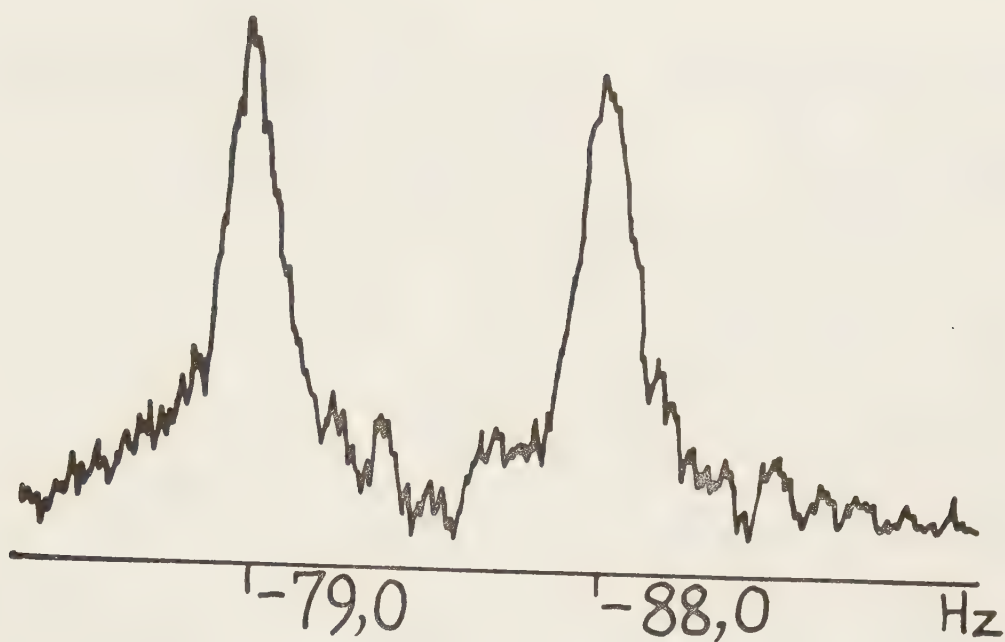


METHANOL

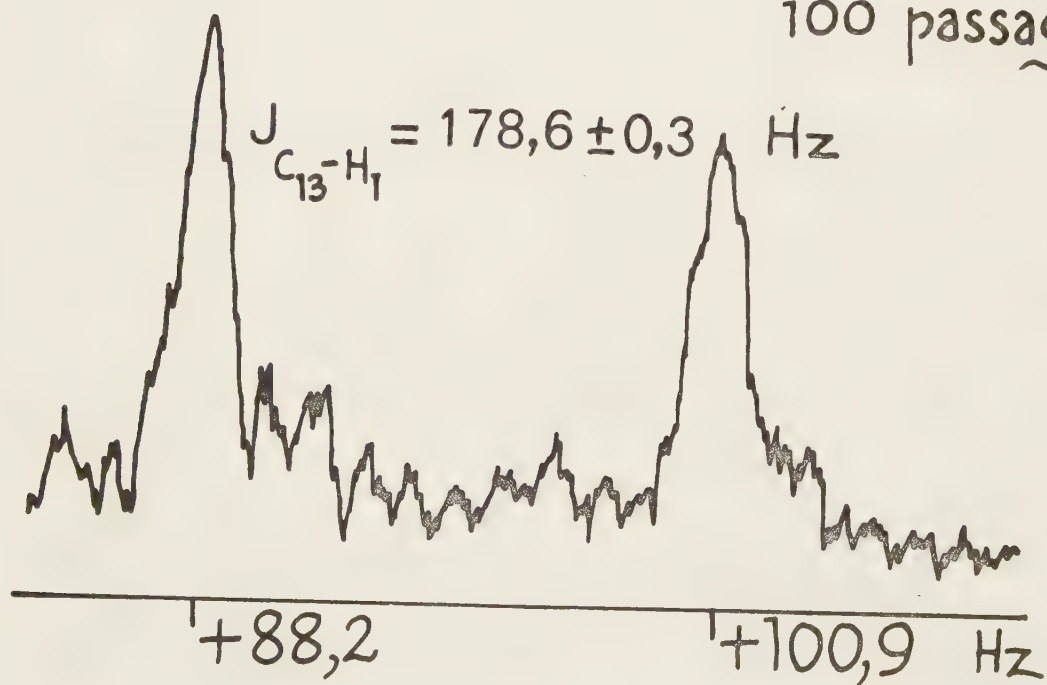
METHANOL

Figure no. 33





100 passages

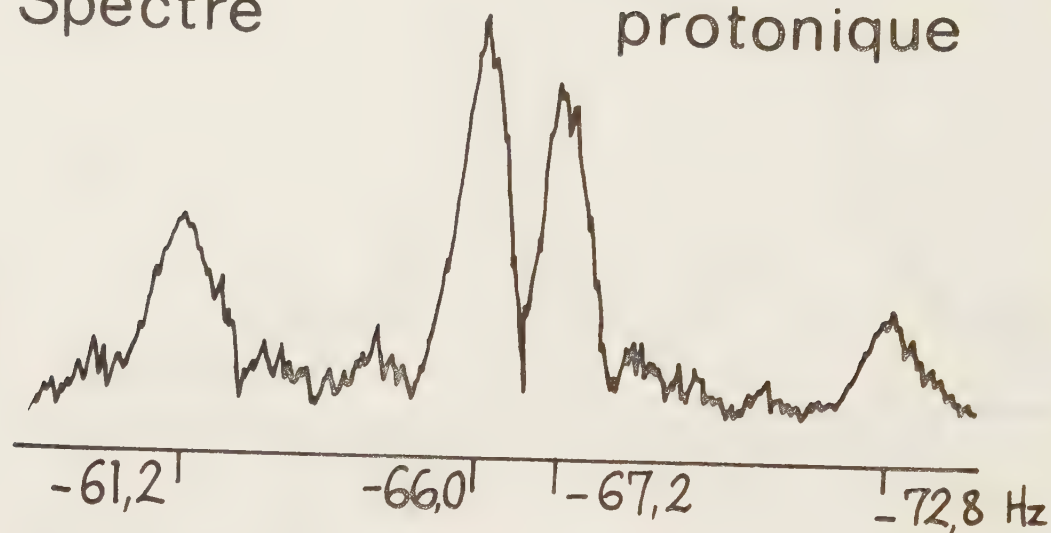


DICHLOROMETHANE

Spectre protonique

METHANOL
Spectre

$J_{C_{13}-H_1} = 141,0 \pm 0,2 \text{ Hz}$
protonique



100 passages

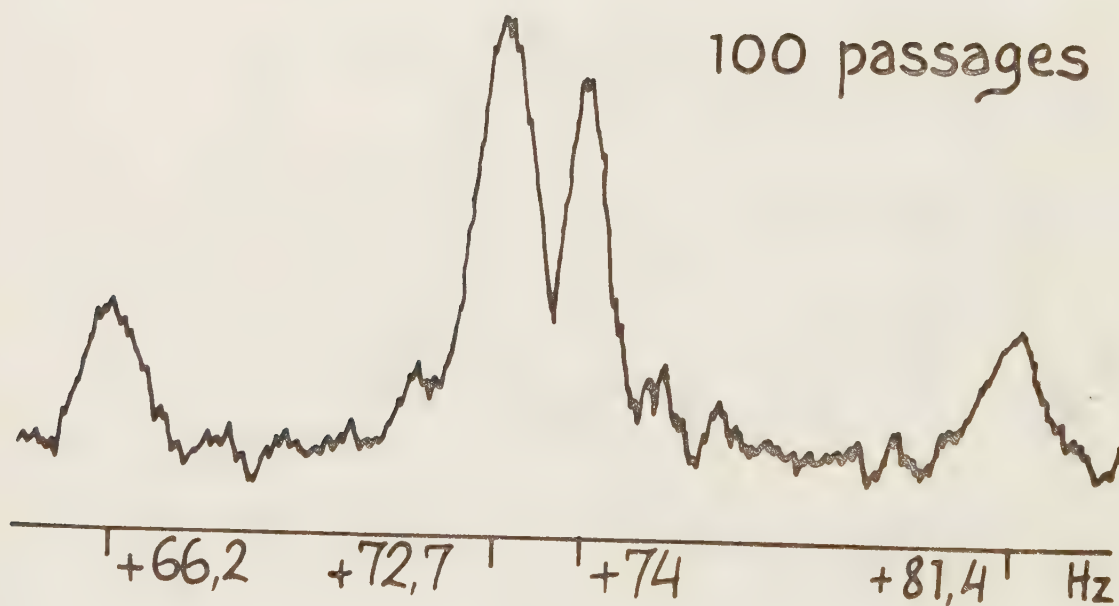
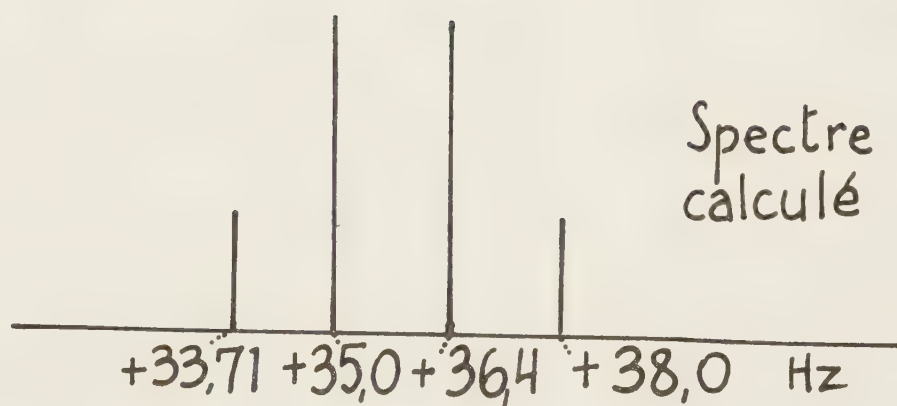
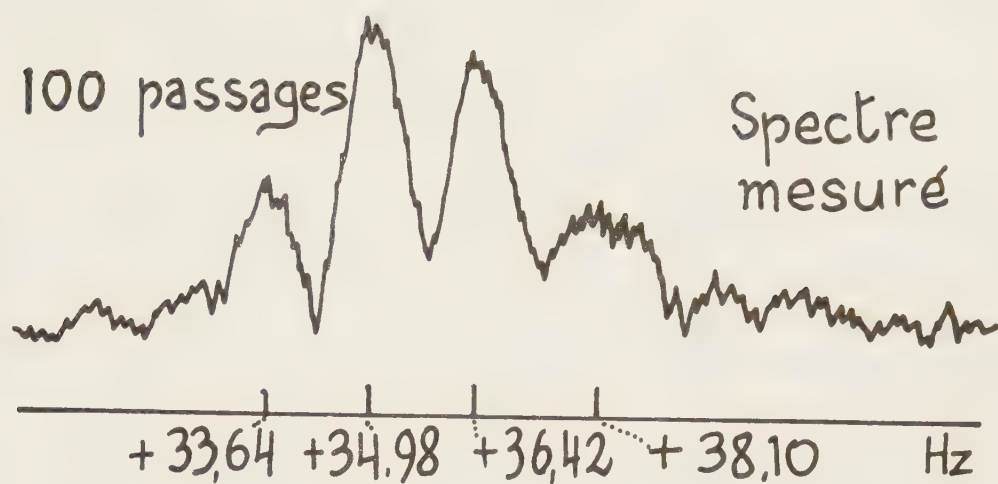


Figure no. 36



Spectre protonique
ion NH_4^+

$$J_{\text{N}_{15}-\text{H}_1} = 73,1 \pm 0,2 \text{ Hz}$$

Tableau numéro 9

Spectre	Solvant	Méthode	$V_h - V_o$ (Hz)	$V_b - V_o$ (Hz)	J (Hz)
AX	Chloroforme CHCl_3	III	+ 112,1	- 97,5	$J_{\text{CH}} = 209,6 \pm 0,2$
AX_2	Méthylène Chloride CH_2Cl_2	III	+ 88,2 + 100,9	- 79,0 - 88,0	$J_{\text{CH}_2} = 178,6 \pm 0,3$
	Formaldéhyde à 40% dans l'eau	II	+ 76,3 + 87,3	- 67,8 - 75,7	$J_{\text{CH}_2} = 154,0 \pm 0,5$
	Méthylène bromide	II	+ 93,3 + 100,1	- 84,5 - 92,9	$J_{\text{CH}_2} = 185,9 \pm 0,5$
AX_3	Diméthyle sulfoxyde	II	+ 61,5 + 69,8 + 77,5	- 56,5 - 61,1 - 69,5	$J_{\text{CH}_3} = 133,0 \pm 0,5$
	Acétone	II	+ 52,5 + 58,0 + 65,0	- 47,1 - 52,5 - 57,4	$J_{\text{CH}_3} = 111,4 \pm 0,4$
	Méthanol (non acidifié)	II	+ 66,2 + 73,3 + 82,0	- 60,8 - 67,0 - 72,0	$J_{\text{CH}_3} = 140,7 \pm 0,5$
	Méthanol (acidifié, pH=2)	III	+ 66,2 + 72,7 + 74,0 + 81,4	- 61,2 - 66,0 - 67,2 - 72,8	$J_{\text{CH}_3} = 141,0 \pm 0,3$
AX_4	Nitrate d'ammon. (acidifié, pH=2) ion NH_4^+	III	+ 33,64 + 34,98	- 36,42 - 38,10	$J_{\text{N}_{15}\text{H}} = 73,1 \pm 0,2$
	" "	I			$J_{\text{N}_{14}\text{H}} = 53,0 \pm 0,05$

Tableau numéro 9 - Suite et fin

Spectre	Solvant	Méthode	J (Hz)
ABX	Trans-dichlore-éthylène $\text{CH}_\alpha\text{Cl} = \text{CH}_\beta\text{Cl}$	III	$J_{\text{CH}_\alpha} = 203,0 \pm 0,4$ $J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta} = 12,2 \pm 0,1$
AX ₉	Triméthyle-Phosphite $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$	II	$J_{\text{PH}} = 10,8 \pm 0,1$
AX ₉	Triméthyle-Phosphate $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$	II	$J_{\text{PH}} = 10,9 \pm 0,1$
AX ₆ Y	Diméthyle-Phosphate $\text{H}_\alpha\text{O} - \text{P}(\text{OCH}_\beta)_2$	II	$J_{\text{PH}_\alpha} = 698,0 \pm 1$ $J_{\text{PH}_\beta} = 11,1 \pm 0,1$ $J_{\text{H}_\alpha\text{H}_\beta} = 0,71 \pm 0,04$
AX ₆ Y ₉	Triéthyle-Phosphate $\text{OP}(\text{OCH}_{\alpha 2}\text{CH}_{\beta 3})_3$	II	$J_{\text{PH}_\alpha} = 8,4 \pm 0,1$ $J_{\text{PH}_\beta} = 0,86 \pm 0,05$
	Triéthyle-Phosphite $\text{P}(\text{OCH}_{\alpha 2}\text{CH}_{\beta 3})_3$	II	$J_{\text{PH}_\alpha} = 8,0 \pm 0,1$ $J_{\text{PH}_\beta} = 0,54 \pm 0,04$

VII. CONCLUSION

=====

L'essentiel de ce travail consiste en la mesure expérimentale, en champ magnétique faible, du facteur de polarisation dynamique protonique dans plusieurs liquides et dans la comparaison entre prévision théorique et résultat de mesure. De même qu'en champ fort, le facteur multiplicatif maximal attendu n'a pas été atteint et les causes possibles de cet état de fait ont été avancées. L'application du phénomène de polarisation dynamique à la spectrométrie a été profitable. Il suffit, pour s'en convaincre, de comparer les résultats expérimentaux des spectres de composés phosphorés liquides réalisés par E. Duval (10)(11)(12), aux enregistrements des spectres de mêmes composés réalisés avec effet Overhauser dans le présent travail (cf. figure no. 21 notamment). Dans le premier cas, on utilisait un spectromètre à passage lent, avec le champ terrestre comme champ polarisant. Dans le second cas, on utilise un spectromètre à passage lent, avec le champ terrestre comme champ polarisant mais avec de plus l'effet de polarisation dynamique qui améliore le rapport signal sur bruit de l'appareil dans une proportion appréciable. Il est également intéressant de comparer le spectromètre à passage lent dans le champ terrestre avec effet de polarisation dynamique au spectromètre à précession libre utilisant un champ polarisant de 100 Oersteds (200 fois le champ magnétique terrestre). Comme on l'a signalé en cours d'exposé, les résultats sont très semblables et les deux techniques ont permis l'enregistrement de spectres de haute résolution et la détermination de constantes de couplage avec une précision intéressante. L'effet de polarisation dynamique s'avère donc être une technique permettant une amplification de signal considérable, aussi bien d'ailleurs en précession libre qu'en passage lent. On peut dès lors envisager l'étude en champ faible d'autres noyaux tels que le phosphore par exemple. On peut aussi étudier la relaxation électronique par l'entremise des noyaux du solvant couplés à l'électron du radical, en utilisant l'enregistrement de l'aimantation nucléaire en fonction de la haute fréquence d'irradiation (cf. Figure no. 14).

VIII. BIBLIOGRAPHIE

=====

- (1) G.J. Béné
 - Archives des Sciences, vol. 9, 190 (1956)
 - 85ème Congrès des Soc. Savantes, 35 (1960)
 - Proc. 11ème Coll. Ampère - Eindhoven, 663 (1962)
 - Archives des Sciences, vol. 18, fasc. 2, 213 (1965)
- (2) C. Manus
 - Thèse - E.P.F. Lausanne (1956)
- (3) C. Manus, G.J. Béné, R. Extermann, R. Mercier
 - H.P.A., vol. 28, fasc. 7, 617 (1955)B. Cagnac, C. Manus, G.J. Béné, R. Extermann
 - H.P.A., vol. 28, fasc. 7, 626 (1955)
- (4) G. Hochstrasser
 - Archives des Sciences, vol. 12, 132 (1959)
 - H.P.A., vol. 24, fasc. 3, 189 (1961)
- (5) G. Hochstrasser, G.J. Béné, R. Extermann
 - C.R. Acad. Sc., tome 248, 218 (1959)
- (6) J.M. Rocard
 - Archives des Sciences, vol. 9, fasc. 3, 237 (1956)
 - Archives des Sciences, vol. 10, fasc. 3, 377 (1957)
- (7) A. Erbeia
 - Bulletin Ampère, 437 (1961)
 - Thèse - Paris (1962)
- (8) A. Erbeia, H. Rasolofomasoandro, G.J. Béné
 - Proc. 13ème Coll. Ampère - Leuven, 100 (1964)A. Erbeia, P.-A. Dreyfuss
 - Proc. 15ème Coll. Ampère - Grenoble, 262 (1968)
- (9) E. Duval
 - Thèse - Lyon (1964) et Paris, no. 101 (1964)
 - Revue Inst. Français du Pétrole, vol. 19, no. 5 (1964)
- (10) E. Duval, J. Ranft, G.J. Béné
 - Mol. Phys., vol. 9, no. 5, 427 (1965)E. Duval G.J. Béné
 - H.P.A., vol. 40, fasc. 5, 501 (1967)
- (11) G.J. Béné, E. Duval, A. Finaz, G. Hochstrasser
 - C.R. Acad. Sc., 256, 2365 (1963)G.J. Béné, E. Duval, A. Finaz, G. Hochstrasser, S. Koide
 - Phys. Letters, 7, 34 (1963)S. Koide, E. Duval
 - J1. Chem. Phys., vol. 41, no. 2, 315 (1964)

- (12) M. Merck, R. Sechehaye, A. Erbeia, G.J. Béné
- Proc. 14ème Coll. Ampère - Ljubljana, 6, 952 (1966)
- (13) B. Borcard, F. John, G.J. Béné
- H.P.A., vol. 42, fasc. 4, 621 (1969)
- (14) S. Chapman, J. Bartels
- Geomagnetism, Oxford University Press, Londres et New York (1940)
- (15) B.A. Phinney
- The history of the Earth's crust, Princeton University Press - Princeton, N.J., U.S.A. (1968)
- (16) La Recherche, Paris, no. 24, vol. 3, 537 (1972)
- (17) H. Alfven, G.C. Fälthammar
- Cosmic Electrodynamics, Fundamental Principles, Clarendon Press, Oxford (1963)
- (18) G. Hochstrasser, A. Erbeia
- Rev. Inst. Français du Pétrole, (nov. 1961)
- Proc. 10ème Coll. Ampère, Leipzig, 281 (1961)
- (19) H. Volland
- Jl. Atm. Terr. Phys., 9, 131 (1956)
- Jl. Atm. Terr. Phys., 11, 1 (1957)
- (20) G.J. Béné
- Arch. Sc., vol. 10, 200 (1957)
- (21) J. Larmor
- Aether & Matter, Cambridge Univ. Press, New York (1900)
- (22) N. Bloembergen
- Thesis - Leiden (1948)
N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound
- Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- (23) J.A. Pople, W.G. Schneider, H.J. Bernstein
- High resolution N.M.R., Mc Graw Hill Book, New York (1959)
- (24) C.P. Schlichter
- Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, London (1963)
- (25) L. Landau, E. Lifchitz
- Phys. Statistique, Ed. de Moscou (1967)
- (26) A. Abragam
- Principes du magnétisme nucléaire, Bibl. Sc. Techn. Nucléaires, Paris (1961)

- (27) P. Langevin
- J1. Phys., 4, 678 (1905)
- (28) J.H. Van Vleck
- Electric & Magnetic susceptibilities, Oxford University Press, New York (1932)
- (29) F. Bloch, A. Sigert
- Phys. Rev., 57, 522 (1940)
- (30) R.K. Wangsness, F. Bloch
- Phys. Rev., 89, 278 (1953)
- (31) F. Bloch
- Phys. Rev., 70, 460 (1946)
- (32) R. Sechehaye, A. Erbeia
- H.P.A., vol. 38, fasc. 7, 639 (1965)
- (33) R. Sechehaye
- Résonances magnétiques, Masson (Paris), 225 (1969)
- (34) M.E. Packard, R. Varian
- Phys. Rev., 93, 941 (1954)
- (35) W.G. Proctor, F.C. Yu
- Phys. Rev., 77, 717 (1950)
- (36) J.D. Roberts
- An Introduction to the analysis of spin-spin splitting in high-resolution N.M.R. spectra, W.A. Benjamin, New York (1962)
- (37) E.L. Hahn, D.E. Maxwell
- Phys. Rev., 84, 1246 (1951)
- (38) H.M. McConnell, A.D. McLean, C.A. Reilly
- J1. Chem. Phys., 23, 1152 (1955)
- (39) M.K. Banerjee, T.P. Das, A.K. Saha
- Proc. Roy. Soc., London, 490 (1954)
- (40) P.L. Corio
- Chem. Rev., 60, 363 (1960)
- (41) W.A. Anderson
- Phys. Rev., 102, 151 (1956)
- (42) J.T. Arnold
- Phys. Rev., 102, 136 (1956)
- (43) R.J.S. Brown, D.D. Thompson
- J1. Chem. Phys., 34, 1580 (1961)

- (44) A.W. Overhauser
 - Phys. Rev., 89, 689 (1953)
 - Phys. Rev., 92, 411 (1953)
- (45) R.H. Webb,
 - Amer. J. Phys., 29, 428 (1961)
- (46) I. Solomon
 - Phys. Rev., 99, 559 (1955)
 - Jl. Phys. Radium, 19, 837 (1958)
- (47) J.P. Lloyd, G.E. Pake
 - Phys. Rev., 94, 579 (1954)
- (48) R.A. Dwek, R.E. Richards, D. Taylor
 - Annual Review of N.M.R. Spectroscopy, vol. 2, Academic Press, New York & London (1969)
- (49) N. Bloembergen, R.V. Pound, E.M. Purcell
 - Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- (50) A.G. Redfield
 - I.B.M. Jl. Res. Dev., 1, 19 (1957)
- (51) P.S. Hubbard
 - Proc. Roy. Soc., A 291, 537 (1966)
- (52) R.Kubo, K. Tomita
 - Jl. Phys. Soc. Japan, 9, 888 (1954)
- (53) A. Abragam, R.V. Pound
 - Phys. Rev., 92, 953 (1953)
- (54) C.P. Poole, H.A. Farach
 - Relaxation in magnetic resonance, Academic Press, New York & London (1971)
- (55) A. Carrington, A.D. McLachlan
 - Introd. to magnetic resonance, Harper & Row, New York (1961)
- (56) G. Chiarotti, G. Cristiani, L. Giulotto
 - Nuovo Cimento, vol. 1, no. 5, 863
- (57) H.S. Sandhu
 - Jl. Chem. Phys., vol. 44, 6, 2320 (1966)
- (58) R. Brière
 - Thèse - Grenoble (1965)
 - Rapp. C.E.A., R 3175 (1965)
- (59) H. Lemaire
 - Thèse - Grenoble, no. 431 (1966)

- (60) R. Brière, H. Lemaire, A. Rassat
- Bull. Soc. Chim. France, 11, 3273 (1965)
- (61) C.P. Poole, H.A. Farach
- J1. Magn. Res., 4, 312 (1971)
- J1. Magn. Res., 5, 305 (1971)
- (62) A. Landesman
- J1. Phys. Radium, tome 20, 937 (1959)
- (63) G. Breit, I.I. Rabi
- Phys. Rev., 38, 2082 (1931)
- (64) W. Müller-Warmuth
- Zeitsch. Naturf., 15a, 927 (1960)
- (65) K.D. Kramer, W. Müller-Warmuth, J. Schindler
- J1. Chem. Phys., vol. 43, 1, 31 (1965)
- (66) R.E. Richards, J.W. White
- Proc. Roy. Soc., A 269, 301 (1962)
R.E. Richards, F.R.S. & J.W. White
- Proc. Roy. Soc., A 269, 287 (1962)
- (67) R. Besson
- Thèse - Université de Grenoble (Oct. 1973)
- (68) R. Chiarelli
- Thèse 3ème Cycle - Université de Grenoble (1973)
- (69) W. Müller-Warmuth, H. Grützediek, R. Van Steenwinkel
- Zeitsch. Naturf., 25a, 1696 (1970)
W. Müller-Warmuth, E. Oztekin, R. Vilhjalmsson, A. Yalçiner
- Zeitsch. Naturf., 25a, 1688 (1970)
- (70) R.A. Dwek, H.D.W. Hill, J.G. Kenworthy, D.F.S. Natusch,
R.E. Richards
- Mol. Phys., vol. 13, 1, 27 (1967)
R.A. Dwek, J.H. Kenworthy, D.F.S. Natusch, R.E. Richards,
F.R.S. & D.J. Shields
- Proc. Roy. Soc., A 291, 487 (1966)
- (71) P. Papon, J.L. Motchane, J. Korringa
- Phys. Rev., vol. 175, 2, 641 (1968)
- (72) E.H. Poindexter, R.A. Dwek, J.A. Potenza
- J1. Chem. Phys., vol. 51, 2, 628 (1969)
- (73) W. Müller-Warmuth, E. Oztekin
- Mol. Phys., vol. 17, 1, 105 (1969)
- (74) R.E. Richards, F.R.S. & J.W. White
- Proc. Roy. Soc., A 283, 459 (1965)

- (75) P.S. Hubbard
- Proc. Roy. Soc., A 291, 537 (1966)
- (76) A.S. Kabankin, G.H. Zhidomirov, A.L. Buchachenko
- J1. Magn. Res., 9, 199 (1973)
- (77) J. Leblond, J. Uebersfeld, J. Korringa
- Phys. Rev., A, vol. 4, 4, 1532 (1971)
- (78) E.H. Poindexter, J.R. Stewart, P.S. Caplan
- J1. Chem. Phys., vol. 47, 8, 2862 (1967)
- (79) J. Leblond, P. Papon, J. Korringa
- Phys. Rev., A, vol. 4, 4, 1539 (1971)
- (80) D.F.S. Natusch, R.E. Richards, D. Taylor
- Mol. Phys., vol. 11, 5, 421 (1966)
- (81) R. Secheyaye, P.-A. Dreyfuss
- J1. Math. Phys. Appl. (Z.A.M.P. Schweiz), vol. 21, fasc. 4, 660 (1970)
R. Secheyaye, B. Borcard, E. Hiltbrand, G.J. Béné
- H.P.A., vol. 45, 842 (1972)
R. Secheyaye, B. Borcard, E. Hiltbrand, G.J. Béné
- H.P.A., vol. 46, 408 (1973)
- (82) A. Csaki
- Thèse no. 1352 - Université de Genève (1963)
- (83) Nyquist
- Phys. Rev., 32, 110 (1928)
- (84) A. Angot
- Compléments de Mathématiques, Ed. de la revue d'optique, Paris (1957)
- (85) P. Diehl et alt.
- Sub-spectral analysis, progress in N.M.R. spectroscopy, Pergamon Press, vol. 3 (1967)
- (86) E. Hiltbrand, B. Borcard, R. Secheyaye, C. Piron, G.J. Béné
- C.R. Acad. Sc., tome 278 B, 243 (1974)
- (87) E. Hiltbrand, R. Secheyaye, B. Borcard, G.J. Béné
- C.R. Acad. Sc., tome 277 B, 531 (1973)
- (88) R. Lenk, J.-G. Théobald, J. Uebersfeld
- C.R. Acad. Sc., tome 261 B, 4071 (1965)
- (89) P. Papon
- C.R. Acad. Sc., tome 264 B, 1472 (1967)

- (90) J. Leblond, J.-L. Motchane, P. Papon, J. Uebersfeld
- C.R. Acad. Sc., tome 265 B, 423 (1967)
- (91) A. Salvi
- Rev. Phys. Appl., tome 5, 131 (1970)
- (92) A. Abragam, J. Combrisson, I. Solomon
- C.R. Acad. Sc., 246, 1035 (1958)
- C.R. Acad. Sc., 245, 157 (1957)
- (93) A. Abragam, W.G. Proctor
- C.R. Acad. Sc., 245, 2253 (1958)
- (94) J. Seiden
- C.R. Acad. S., 245, 1528 (1957)
- (95) C.D. Jeffries
- Phys. Rev. 117, 1056 (1960)
- (96) M. Bonnet, M. Servoz-Gavin
- Bull. Ampère, Proc. 9ème Coll. de Pise, 630 (1960)

IX. RECAPITULATION DES TABLEAUX

=====

<u>No.</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
1	Equations de Bloch	8
2	Energies et fonctions d'onde de l'ensemble électron-noyau d'azote 14 du radical	36
3	Constantes de relaxation spin-réseau de sol- vants purs (T_1^0) et additionnés de radical (T_1) - facteur de fuite f	83
4	Viscosités, fréquences radicalaires et facteur m de polarisation dynamique prévu et mesuré	91
5	Facteur m de polarisation dynamique avec radical normal et avec radical deutéré	93
6	Influence du champ constant H_0 sur les facteurs m et β (méthanol)	99
7	Coefficient β optimal de différents solvants	100
8	Masse moléculaire, densités et rapports des surfaces des signaux protoniques de différents solvants à la surface du signal protonique de l'eau	102
9	Constantes de couplages spin-spin J dans différents spectres de solvants étudiés	120

X. LISTE DES FIGURES

=====

<u>No.</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
1	Trièdre de référence et champs magnétiques dans l'expérience de précession libre	10
2	Etats de base et probabilités de transitions entre les 4 niveaux de l'ensemble formé par l'électron du radical et le noyau du solvant en interaction	20
3	Molécule du radical tanone	33
4	Niveaux d'énergie de l'ensemble électron-noyau d'azote 14 en interaction dans la molécule du radical en fonction de H_0 - transitions π et σ	35
5	Trièdre de référence et champs magnétiques dans l'expérience de passage lent à bobines croisées, avec polarisation dynamique et trièdre de référence et champs magnétiques dans l'expérience équivalente de précession libre avec polarisation dynamique. Champ polarisant H_0 différent du champ terrestre	46
6	Schéma de principe de l'appareil de précession libre avec polarisation dynamique, travaillant dans des champs polarisants différents du champ terrestre	48
7	Schéma de principe du spectromètre à passage lent et bobines croisées	59
8	Source de courant et réglage d'homogénéité (passage lent)	60
9	Trigger, lecteur de tension d'émission oscillateur à quartz (passage lent)	61
10	Amplificateur sélectif, préamplificateur multifet, détecteur synchrone (passage lent)	62
11	Emission haute fréquence et filtre éliminant la haute fréquence de la réception	65
12	Schéma de principe de l'appareil de précession libre	70

<u>No.</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
13	Transformée de Fourier	71
14	Position en champ des spectres enregistrés par les méthodes I, II et III	72
15	Base de temps - commutation (précession libre)	73
16	Relais, préamplificateur, détecteur synchrone (précession libre)	74
17	Temps de relaxation spin-réseau de l'eau pure	79
18	Temps de relaxation spin-réseau de l'eau addi- tionnée de tanone	80
19	Temps de relaxation spin-réseau du méthanol pur	81
20	Temps de relaxation spin-réseau du méthanol additionné de tanone	82
21	Polarisation dynamique protonique de l'eau à faible puissance H.F. et fréquences de tran- sitions π_1 , σ_1 , σ_2 et π_3	88
22	Evolution du facteur de polarisation dynamique m de l'eau avec la puissance H.F.	89
23	Signal optimal de l'eau additionnée de tanone avec irradiation H.F. et signaux de l'eau sans irradiation H.F. - mesure de m	90
24	Variations de m et β en fonction de H_0	98
25	Spectre protonique calculé de l'ion NH_4^+	107
26	Spectre de la formamide et spectre du nitrate d'ammonium (méthodes II et I)	108
27	Spectre du diméthyle-phosphite (méthode II)	109
28	Spectre du triméthyle-phosphite et spectre du triméthyle-phosphate (méthode II)	110
29	Spectre du triéthyle-phosphite et spectre du triéthyle-phosphate (méthode II)	111
30	Spectre du dibromo-méthane (méthode II) (méthylène-bromide)	112
31	Spectre de la formaldéhyde (méthode II)	113

<u>No.</u>	<u>Titre</u>	<u>Page</u>
32	Spectre de l'acétone (méthode II)	114
33	Spectre du méthanol (méthode II)	115
34	Spectre du chloroforme (méthode III)	116
35	Spectre du dichloro-méthane (méthode III)	117
36	Spectre du méthanol (méthode III)	118
37	Spectre du nitrate d'ammonium (méthode III)	119
